APLICAȚII ȘI PROBLEME DE CHIMIE ANALITICĂ

Vasilica Croitoru
D. A. Constantinescu



Prof. univ. dr. chimist VASILICA CROITORU
Ing. DAN-ANGHEL CONSTANTINESCU

APLICAȚII ȘI PROBLEME DE CHIMIE ANALITICĂ

EDITURA TEHNICĂ
BUCUREȘTI, 1979

Lucrarea cuprinde un număr de circa 700 probleme originale, în majoritate rezolvate, incluzînd principalele domenii ale analizei chimice cantitative.

Materialul este împărțit în șase capitole: Soluții, Analiza volumetrică, Analiza gravimetrică, Metode fizico-chimice de analiză, Caracterizarea măsurătorilor analitice și evaluarea lor, Programe FORTRAN pentru rezolvarea problemelor de chimie analitică.

În introducerea capitolelor și subcapitolelor se prezintă o scurtă tratare a noțiunilor teoretice necesare rezolvării problemelor.

Abordarea unui număr mare de probleme variate și de complexitate diferită face ca lucrarea să fie larg accesibilă, fiind utilă inginerilor chimiști din industrie și cercetare, profesorilor de chimie, studenților și elevilor din facultățile și școlile cu profil chimic.

PREFAȚĂ

Metodele de analiză ocupă un loc important în activitatea laboratoarelor industriale și ale institutelor de cercetări; însușirea lor contribuind în mare măsură la pregătirea studenților din facultățile cu profil chimic și a elevilor din liceele industriale de chimie.

Exigențele dezvoltării actuale a chimiei analitice reclamă cunoașterea multilaterală și aprofundată a fenomenelor ce stau la baza metodelor de analiză, precum și înțelegerea corectă a tuturor factorilor ce determină realizarea în bune condiții a analizelor chimice.

Pornind de la aceste considerente generale, privind utilizarea cu maximum de randament a metodelor analitice în perspectiva evoluției și perfecționării lor, lucrarea „APLICAȚII ȘI PROBLEME DE CHIMIE ANALITICĂ" și-a propus abordarea unor modalități de rezolvare a analizelor chimice sub formă de probleme care de fapt constituie aplicații practice ale cunoștințelor referitoare la metodele de analiză cantitativă.

Conținutul problemelor propuse este complex, cu referiri la majoritatea domeniilor chimiei analitice cantitative.

Materialul prezentat în această lucrare cuprinde un număr de circa 700 probleme și aplicații, în cea mai mare parte rezolvate, însoțite de unele indicații teoretice sumare ce servesc la înțelegerea chestiunilor propuse spre rezolvare.

Publicarea acestor probleme concepute în decursul anilor pentru a veni în sprijinul studenților de la facultatea de chimie în aprofundarea cunoștințelor predate la curs, credem că va servi tuturor chimiștilor. Prin nivelul de abordare teoretică a problemelor practice va contribui la optimizarea metodelor aplicate și la valorificarea fenomenelor ce au loc în sistemele analizate.

Necesitatea prelucrării datelor analitice cu mijloace moderne implică standardizarea metodelor de analiză, cît și generalizarea metodelor celor mai adecvate din punct de vedere al gradului de precizie, al repetitivității și în special al rapidității lor. În această direcție au fost rezolvate cîteva cazuri prin realizarea schemelor logice și a programelor corespunzătoare ce au fost apoi rulate pe calculator.

Menţionăm că literatura noastră chimică nu conţine pînă în prezent un astfel de material publicat şi considerăm că prin maniera de rezolvare a problemelor se evidenţiază clar accesibilitatea chimiei analitice în toate domeniile chimiei.

Consider de datoria mea să exprim profundă recunoştinţă tovarăşului profesor Dr. Doc. ing. Virgil Armeanu pentru acurateţea analizei efectuate şi pentru indicaţiile constructive sugerate cu ocazia controlului ştiinţific al lucrării.

În încheiere, doresc să mulţumesc Editurii tehnice pentru facilitarea publicării şi tovarăşilor redactori care, prin observaţiile făcute, au contribuit la definitivarea, redactarea şi editarea acestei lucrări.

Avînd convingerea că materialul prezentat este susceptibil de îmbunătăţiri, voi fi recunoscătoare cititorilor pentru sugestiile şi observaţiile aduse.

Prof. Dr. VASILICA CROITORU

CUPRINS

1. SOLUȚII

1.1. DEFINIȚIE. EXPRIMAREA CONCENTRAȚIILOR

Soluția este definită ca fiind un amestec omogen monofazic constituit din două sau mai multe componente (substanțe) ce nu interacționează chimic. Substanța care se găsește în cantitate mai mică se numește: dizolvat, solvat, solut sau dispersat, iar substanța ce se găsește în cantitate mai mare se numește: dizolvant, solvent sau mediu de dispersie.

Soluțiile pot fi: gazoase, lichide sau solide. Denumirea de soluție se folosește uzual pentru soluțiile lichide, la care dizolvantul este o fază lichidă în exces, iar dizolvatul este dispersat la scară moleculară.

Posibilitatea de amestecare a componentelor unei soluții este limitată. Soluția la care s-a atins raportul maxim de amestecare a componentelor sale, poartă numele de *soluție saturată.*

Cantitatea maximă de substanță dizolvată, conținută în unitatea de volum (de cele mai multe ori un litru) de soluție, indică solubilitatea substanței în dizolvantul respectiv.

Solubilitatea substanțelor poate fi exprimată în $g \cdot l^{-1}$ (S_g) și în $moli \cdot l^{-1}$ (solubilitate molară) (S_m)

$$S_g = S_m \cdot M$$

unde: M este masa moleculară a substanței dizolvate.

Substanțele pot fi:

— ușor solubile cu $S_m \geqslant 10^{-2}$ $moli \cdot l^{-1}$;

— de solubilitate medie cu 10^{-2} $moli \cdot l^{-1} > S_m > 10^{-5}$ $moli \cdot l^{-1}$.;

— greu solubile sau practic insolubile cu $S_m \leqslant 10^{-5}$ $moli \cdot l^{-1}$.

Concentrația soluțiilor este o mărime ce exprimă raportul dintre cantitatea de substanță dizolvată și cantitatea de dizolvant sau de soluție obținută. Concentrația soluțiilor se poate exprima în diferite moduri. Un mod simplu de exprimare a concentrației este dat prin cantitățile relative ale componentelor în unități de masă, în număr de moli sau în unități de volum.

Concentrația procentuală (%) reprezintă numărul de grame de substanță dizolvată în 100 g soluție. Este un mod de exprimare a unei concentrații aproximative și se folosește în practica analitică la prepararea soluțiilor auxiliare.

Concentrația unei soluții exprimată în *fracții molare* reprezintă raportul dintre numărul de moli al unui component și numărul total de moli din soluție:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{i=n} n_i}.$$

Suma fracțiilor molare ale tuturor componenților este 1.

Concentrația molară sau molaritatea reprezintă numărul de moli de substanță dizolvată într-un litru de soluție;

Molaritatea se notează prin: m, *M* sau paranteze drepte (croșete).

În prezenta lucrare molaritatea se va nota prin m, deoarece prin *M* se va nota masa moleculară. Raportul dintre masa de substanță (*Q*) existentă într-un litru de soluție și masa moleculară a substanței dizolvate reprezintă molaritatea soluției:

$$m = \frac{Q}{M}.$$

Concentrația molală (m_g) sau *molalitatea* exprimă numărul de moli dizolvați în 1 000 g dizolvant.

Concentrația normală (normalitatea) sau concentrația valară este exprimată prin numărul de echivalenți-gram existenți într-un litru de soluție. Se notează prin n sau N și se poate calcula utilizînd relația:

$$n = \frac{Q}{E}$$

în care:

Q este cantitatea de substanță dizolvată într-un litru de soluție;
E — masa echivalentă a dizolvatului, val

sau:

$$n = \frac{pQ}{M}, \text{ rezultînd: } n = pm$$

în care:

n, m, *M* și *Q* au semnificațiile de mai sus;
p este numărul de particule active (număr de protoni, număr de electroni, număr de hidroxili etc.) cu care reacționează substanța respectivă în reacția folosită.

Pentru cantități mai mici este indicat să se utilizeze în locul moleculei-gram și a echivalentului-gram o mărime de o mie de ori mai mică: milimolul notat mmol și milivalul sau miliechivalentul-gram notat mval sau mechiv.

Volume egale de soluţii de aceeaşi normalitate sînt echivalente. Normalitatea unei soluţii reprezintă, deci, numărul de echivalenţi-gram de substanţă dizolvată într-un litru de soluţie, dar şi numărul de echivalenţi-gram din orice substanţă care reacţionează cu acest litru de soluţie (şi în mod corespunzător, numărul de miliechivalenţi-gram de substanţă care reacţionează cu un cm^3 de soluţie).

Concentraţia formulară sau formularitatea reprezintă numărul de mase formulare de substanţă dizolvată într-un litru de soluţie. A fost introdus sistemul formular pentru a evita existenţa unei ilogici în sistemul molar. De exemplu, se spune că se dizolvă un mol clorură de sodiu (58,44 g) într-un litru de soluţie, obţinîndu-se o soluţie molară. Molul însă presupune că se lucrează cu molecule. În realitate clorura de sodiu, atît în stare solidă cît şi în soluţie, există sub forma de ioni (Na^+ şi Cl^-); de aceea este mai corect ca 58,44 să fie numită masă formulară şi nu masă moleculară. Formularitatea se notează prin F.

Pentru lichide şi gaze se poate exprima concentraţia şi în volume de substanţă dizolvată la volume de soluţie. Concentraţia procentuală în volume reprezintă volume de substanţă dizolvată la 100 volume de soluţie.

Titrul soluţiilor notat prin T reprezintă numărul de grame de substanţă dizolvată într-un cm^3 de soluţie:

$$T = \frac{Q}{1\,000} = \frac{nE}{1\,000} = \frac{mM}{1\,000},$$

în care: Q, n, E, m, M au semnificaţiile de mai sus.

Titrul, aşa cum a fost exprimat, mai poartă şi denumirea de titrul în raport cu reactivul şi se mai notează prin T_R.

Titrul, în raport cu substanţa ce se determină, sau titrul raţional reprezintă numărul de grame de substanţă determinată, corespunzător unui cm^3 de soluţie reactiv. Se notează prin $T_{R/S}$
în care:

R este formula reactivului;
S — formula substanţei ce se determină.

a. Probleme şi aplicaţii rezolvate

1. Să se determine valoarea fracţiei molare pentru fiecare component al unei soluţii apoase de acid acetic 11,80%.

Se consideră 100 g de soluţie. Se notează prin:

N_1, fracţia molară a dizolvantului;

N_2, fracţia molară a dizolvatului;

$$N_1 = \frac{\frac{88,20}{18}}{\frac{88,20}{18} + \frac{11,80}{60}} = 0,96; \quad N_2 = \frac{\frac{11,80}{60}}{\frac{88,20}{18} + \frac{11,80}{60}} = 0,04.$$

2. Să se calculeze fracțiile molare pentru componenții unei soluții apoase ce conține sulfat de sodiu în proporție de 14,20% și sulfat de potasiu în proporție de 17,40%.

Rezolvare:

Se consideră 100 g de soluție. Se notează prin:

N_1, fracția molară a dizolvantului;

N_2, fracția molară a sulfatului de sodiu;

N_3, fracția molară a sulfatului de potasiu;

$$N_1 = \frac{\frac{68,40}{18}}{\frac{68,40}{18} + \frac{14,20}{142} + \frac{17,40}{174}} = 0,95;$$

$$N_2 = \frac{\frac{14,20}{142}}{\frac{68,40}{18} + \frac{14,20}{142} + \frac{17,40}{174}} = 0,025;$$

$$N_3 = \frac{\frac{17,40}{174}}{\frac{68,40}{18} + \frac{14,20}{142} + \frac{17,40}{174}} = 0,025.$$

3. Să se calculeze valoarea fracției molare a substanței dizolvate în soluția ce conține 3 moli acid sulfuric și are $\rho = 1,170$ g/cm^3.

Rezolvare:

1 170 g soluție conțin $3 \cdot 98 = 294$ g H_2SO_4

100 g soluție vor conține: $\frac{294 \cdot 100}{1\,170} = 25,13$ g H_2SO_4

$$N = \frac{\frac{25,13}{98}}{\frac{74,87}{18} + \frac{25,13}{98}} = \frac{0,256}{4,416} = 0,025.$$

4. Titrul unei soluții de acid clorhidric este: $T = 0,2280$ g/cm^3 iar densitatea soluției este: $\rho = 1,065$ g/cm^3. Să se stabilească fracția molară a substanței dizolvate.

Rezolvare:

Se notează prin: N, fracția molară a acidului clorhidric.

La 1 000 cm^3 soluție corespund 228 g acid clorhidric

1 000 cm^3 soluție HCl corespund la 1 065 g soluție HCl.

La 100 g soluție corespund: $\frac{228 \cdot 100}{1\,065} = 21{,}41$ g HCl

$$N = \frac{\frac{21{,}41}{36{,}5}}{\frac{78{,}59}{18} + \frac{21{,}41}{36{,}5}} = \frac{0{,}635}{5} = 0{,}127.$$

5. Să se calculeze fracția molară a componenților unei soluții de acid azotic cu $\rho = 1{,}20$ g/cm^3.

Rezolvare:

Se caută în tabele concentrația procentuală a soluției de acid azotic corespunzătoare densității date.

$C = 33\%$

$$N_1 = \frac{\frac{67}{18}}{\frac{67}{18} + \frac{33}{63}} = \frac{3{,}72}{4{,}245} = 0{,}876$$

$$N_2 = \frac{\frac{33}{63}}{\frac{67}{18} + \frac{33}{63}} = 0{,}124.$$

6. Să se determine concentrația molală pentru o soluție de acid fosforic 9,80%.

Rezolvare:

În 100 g soluție sînt 9,80 g acid fosforic și 90,20 g apă.

În 1 000 g apă sînt: $\frac{9{,}80 \cdot 1\,000}{90{,}20}$ g H_3PO_4

$\frac{9{,}80 \cdot 1\,000}{90{,}20 \cdot 98} = 1{,}11$ moli/1 000 g solvent.

7. 500 cm^3 dintr-o soluție de hidroxid de sodiu conțin 120 g hidroxid de sodiu și are $\rho = 1{,}220$ g/cm^3. Ce concentrație molală are soluția?

Rezolvare:

1 000 cm^3 soluție conțin 240 g NaOH
1 220 g soluție conțin 240 g NaOH
980 g solvent corespund la 240 g NaOH

$\frac{240 \cdot 1\,000}{980 \cdot 40} = 6{,}12$ moli/1 000 g solvent.

8. Titrul unei soluţii de amoniac este de 0,0340 g/cm³, iar $\rho =$ $= 0,980$ g/cm³. Ce concentraţie molală are soluţia?

Rezolvare:

$0,0340 \cdot 1\,000 = 34$ g NH_3/1 000 cm³ soluţie sau 34 g NH_3/980 g soluţie

$$\frac{34 \cdot 1\,000}{946 \cdot 17} = \frac{1\,000}{473} = 2,11 \text{ moli/1 000 g solvent.}$$

9. O soluţie de acid acetic 1,7 m are $\rho = 1,013$ g/cm³. Care este concentraţia molală a soluţiei?

Rezolvare:

1 013 g soluţie conţin $1,7 \cdot 60 = 102$ g CH_3COOH

$$\frac{102 \cdot 1\,000}{911 \cdot 60} = \frac{1\,700}{911} = 1,87 \text{ moli/1 000 g solvent.}$$

10. Care sînt concentraţiile procentuală şi molală a unei soluţii rezultate prin amestecarea a 500 g soluţie azotat de argint 10% cu 200 g soluţie azotat de argint 25% şi cu 300 g apă?

$$\frac{500 \cdot 10 + 200 \cdot 25}{1\,000} = 10\%$$

$$50 + 50 = 100 \text{ g } AgNO_3 \text{ şi } 900 \text{ g } H_2O$$

$$\frac{100 \cdot 1\,000}{900 \cdot 170} = \frac{100}{9 \cdot 17} = 0,65 \text{ moli/1 000 g solvent.}$$

b. Probleme şi aplicaţii propuse

1. Să se determine fracţiile molare pentru componenţii următoarelor soluţii:

1) $CaCl_2$ 5,55% + NaCl 11,70%
R. $N_1 = 0,948$; $N_2 = 0,010$; $N_3 = 0,042$

2) NH_3 6,40% **R.** $N_1 = 0,930$; $N_2 = 0,070$

3) NaOH 8,00% + KOH 11,2% **R.** $N_1 = 0,918$; $N_2 = 0,041$; $N_3 = 0,041$.

2. Să se calculeze fracţiile molare pentru componenţi în următoarele soluţii:

1) CH_3COOH cu $\rho = 1,015$ g/cm³ **R.** $N_1 = 0,960$ $N_2 = 0,040$

2) H_2SO_4 cu $\rho = 1,385$ g/cm³ **R.** $N_1 = 0,850$ $N_2 = 0,150$

3) KOH cu $\rho = 1,270$ g/cm³ **R.** $N_1 = 0,888$ $N_2 = 0,112$.

3. Să se calculeze valoarea fracției molare pentru substanța dizolvată în următoarele soluții:

1) HNO_3 3,7 m cu $\rho = 1{,}120$ g/cm³ **R.** $N = 0{,}070$

2) NaOH 10 m cu $\rho = 1{,}333$ g/cm³ **R.** $N = 0{,}161$

3) H_2SO_4 19,20 n cu $\rho = 1{,}520$ g/cm³ **R.** $N = 0{,}231$.

4. Să se calculeze valoarea fracțiilor molare ale celor doi componenți din soluțiile următoare:

1) KOH cu $T = 0{,}1972$ g/cm³ și $\rho = 1{,}16$ g/cm³

R. $N_1 = 0{,}939$; $N_2 = 0{,}061$

2) CH_3COOH cu $T = 0{,}1843$ g/cm³ și $\rho = 1{,}024$ g/cm³

R. $N_1 = 0{,}938$; $N_2 = 0{,}062$

3) NH_3 cu $T = 0{,}1586$ g/cm³ și $\rho = 0{,}933$ g/cm³

R. $N_1 = 0{,}822$; $N_2 = 0{,}178$.

5. Să se calculeze concentrația molală a soluțiilor:

1) $FeCl_3$ 16,25% **R.** 1,19 moli/1 000 g solvent

2) $Ba(OH)_2$ 8,75% **R.** 1,09 moli/1 000 g solvent

3) $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$ 2,52% **R.** 0,10 moli/1 000 g solvent.

6. Ce concentrație molală au soluțiile de mai jos:

1) CH_3COOH cu $T = 0{,}0792$ g/cm³ și $\rho = 1{,}01$ g/cm³

R. 1,40 moli/1 000 g solvent

2) NaOH cu $T = 0{,}705$ g/cm³ și $\rho = 1{,}50$ g/cm³

R. 22,17 moli/1 000 g solvent

3) HCl cu $T = 0{,}294$ g/cm³ și $\rho = 1{,}13$ g/cm³

R. 9,63 moli/1 000 g solvent.

7. Să se calculeze concentrația molală pentru soluțiile:

1) NH_3 12,85 n cu $\rho = 0{,}910$ g/cm³

R. 18,60 moli/1 000 g solvent

2) H_2SO_4 8,67 n cu $\rho = 1{,}250$ g/cm³

R. 0,52 moli/1 000 g solvent

3) HNO_3 3,73 n cu $\rho = 1,120$ g/cm³

R. 4,21 moli/1 000 g solvent.

8. Să se calculeze concentrațiile, normală și molală, pentru soluția obținută prin amestecarea a 200 cm³ dintr-o soluție de acid sulfuric 2 m cu 300 cm³ dintr-o soluție de acid sulfuric 5 n. Densitatea soluției rezultate este: $\rho = 1,132$ g/cm³.

R. 4,60 n; 2,53 moli/1 000 g solvent.

9. Se amestecă un litru dintr-o soluție 3 m de acid clohidric cu $\rho = 1,05$ g/cm³, cu 200 g dintr-o soluție 20% în acid clorhidric și cu 750 g apă. Ce concentrație procentuală și ce concentrație molală are soluția obținută?

R. 7,48%; 2,21 moli/1 000 g solvent.

10. Concentrația molală a unei soluții de hidroxid de sodiu este 4. La această soluție se adaugă 500 cm³ de apă. Ce concentrație normală are soluția rezultată dacă densitatea primei soluții a fost: $\rho = 1,15$ g/cm³

R. 10,60n.

1.2. DILUAREA ȘI AMESTECAREA SOLUȚIILOR

Prin diluare cu dizolvant, concentrația unei soluții variază invers proporțional cu volumul.

Amestecarea mai multor soluții de substanțe diferite conduce la micșorarea concentrației tuturor substanțelor din amestec.

La amestecarea soluțiilor, de concentrații diferite ale aceleiași substanțe, concentrația soluției obținute va fi diferită de concentrația fiecăreia dintre ele. Concentrația nouă obținută se poate calcule utilizînd regula amestecurilor care se formulează în modul următor: cantitățile de soluții care se amestecă sînt invers proporționale cu valorile absolute ale diferențelor dintre concentrațiile acestor soluții și concentrația soluției obținute.

Expresia matematică a acestei reguli se deduce făcînd presupunerea că se amestecă două soluții, O și P, de concentrații o și respectiv p, rezultînd o nouă soluție R, de concentrație r.

Considerînd q_O și q_P, cantitățile de soluții inițiale O și P, exprimate în grame (dacă concentrațiile soluțiilor sînt exprimate în procente) sau în litri (dacă concentrațiile soluțiilor sînt exprimate în molarități sau normalități), se poate scrie următoarea egalitate:

$$oq_O + pq_P = r(q_O + q_P)$$

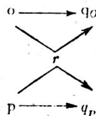
$$q_O(o - r) = q_P(r - p).$$

Rezultă:

$$\frac{q_o}{q_p} = \frac{(r - p)}{(o - r)}.$$

Această expresie se poate reprezenta în mod simplu, prin regula dreptunghiului. În centrul dreptunghiului se scrie concentrația soluției ce urmează să se prepare, în vîrfurile din stînga se scriu concentrațiile soluțiilor inițiale (concentrația mai mare sus, iar concentrația mai mică jos), în vîrfurile din dreapta se scriu cantitățile de soluții ce se vor amesteca și care se obțin scăzînd pe diagonală valorile mai mici din valorile mai mari.

Schema de rezolvare a unei asemenea probleme cu ajutorul regulii dreptunghiului este următoarea:



în care:

$$q_o = (r - p)$$

$$q_p = (o - r).$$

a. Probleme și aplicații rezolvate

1. 250 cm³ dintr-o soluție 2.10^{-1} m a unui acid H_2A conțin 4,9000 g acid. Care este echivalentul-gram al acidului?

Rezolvare:

$$\frac{1\,000 \cdot 4{,}9000}{250} = 19{,}6000 \text{ g acid } H_2A \text{ la } 1\,000 \text{ cm}^3 \text{ soluție } 2 \cdot 10^{-1} \text{ m}$$

$$\frac{19{,}6}{2 \cdot 10^{-1}} = 98 \text{ g (1 mol)}$$

$$\frac{98}{2} = 49 \text{ g (1 echivalent-gram).}$$

2. O soluție de hidroxid de sodiu 5,70% ($\rho = 1{,}055$ g/cm³) este echivalentă cu o soluție de altă bază B de concentrație 2,60%. ($\rho =$ $= 0{,}984$ g/cm³). a) Care este masa echivalentă a bazei B? b) Să se identifice baza știind că este monovalentă.

Rezolva:re

a) Soluția de NaOH

$$\frac{5{,}70 \cdot 1\,000 \cdot 1{,}055}{100} = 60{,}1350 \text{ g NaOH}; \quad \frac{60{,}1350}{40} = 1{,}5 \text{ n.}$$

Soluţia de bază B

$$\frac{2,60 \cdot 1\,000 \cdot 0,984}{100} = 25,5840 \text{ g B}; \quad \frac{25,5840}{1,5} = 17,05.$$

b) Baza B este amoniacul.

3. Să se determine molaritatea şi normalitatea unei soluţii de borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) ştiind că titrul soluţiei este 0,00954 g/cm³. Se dă: $M_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} = 381,4$.

Rezolvare:

$$\frac{0,00954 \cdot 1\,000}{381,4} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}; \; n = 2 \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ echiv-g} \cdot l^{-1}$$

4. O soluţie de acid sulfuric 3 n corespunde unei concentraţii procentuale de 13,40%. Care este densitatea soluţiei? Se dă: $M_{H_2SO_4} = 98$.

Rezolvare:

$$\frac{3.49 \cdot 100}{1\,000} = 14,70 \text{ g } H_2SO_4/100 \text{ cm}^3; \; \rho = \frac{14,70}{13,40} = 1,097 \text{ g/cm}^3.$$

5. Cîte miligrame clorură de bariu se găsesc în 75 cm³ dintr-o soluţie $2,5 \cdot 10^{-1}$ *F*? Se dă: $M_{BaCl_2 \cdot 2H_2O} = 244,25$.

Rezolvare:

$$244,25 \cdot 2,5 \cdot 10^{-1} \cdot 75 = 4580 \text{ mg } BaCl_2 \cdot 2H_2O.$$

6. Titrul unei soluţii de sulfat de aluminiu este 0,0054 g Al^{3+}/cm³. Cîţi miliechivalenţi sînt în 200 cm³ soluţie? Se dă: $A_{Al} = 27$.

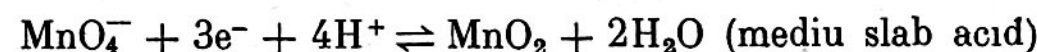
$$0,0054 \cdot 200 = 1,0800 \text{ g } Al^{3+}; \; \frac{1,0080 \cdot 3}{27} = 0,112 \text{ echiv} = 112 \text{ mechiv.}$$

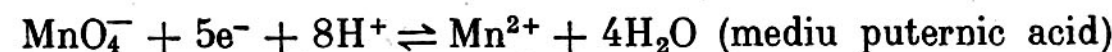
7. Ce normalitate are o soluţie de permanganat de potasiu, dacă s-au dizolvat 0,0790 g substanţă în 250 cm³ soluţie puternic acidulată. Se dă: $M_{KMnO_4} = 158$.

Rezolvare:

Permanganatul de potasiu poate funcţiona ca oxidant după reacţiile:


$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$ (mediu alcalin)


$MnO_4^- + 3e^- + 4H^+ \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$ (mediu slab acid)


$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ (mediu puternic acid)

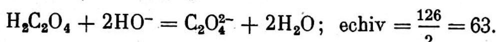
$$\frac{0,0790 \cdot 1\,000}{250} = 0,3160 \text{ g}; \text{ echiv} = \frac{158}{5} = 31,6$$

$$n = \frac{0,3160}{31,6} = 10^{-2}.$$

8. Să se calculeze molaritatea și normalitatea unei soluții de acid oxalic în reacție de neutralizare și în reacție redox. Se dau: $T_{H_2C_2O_4} = 0{,}0063\ g/cm^3$; $M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 126$.

Rezolvare:

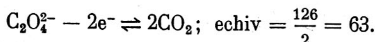
Reacție de neutralizare:



$$H_2C_2O_4 + 2HO^- = C_2O_4^{2-} + 2H_2O;\ \text{echiv} = \frac{126}{2} = 63.$$

$$m = \frac{0{,}0063 \cdot 1\,000}{126} = 5 \cdot 10^{-2};\ n = \frac{0{,}0063 \cdot 1\,000}{63} = 10^{-1}.$$

Reacție redox:



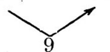
$$C_2O_4^{2-} - 2e^- \rightleftharpoons 2CO_2;\ \text{echiv} = \frac{126}{2} = 63.$$

$$m = \frac{0{,}0063 \cdot 1\,000}{126} = 5 \cdot 10^{-2};\ n = \frac{0{,}0063 \cdot 1\,000}{63} = 10^{-1}.$$

9. Se dau 300 cm³ soluție de hidroxid de potasiu 17,50% ($\rho = 1{,}16\ g/cm^3$). a) Câți cm³ de apă distilată trebuie să se adauge la această soluție pentru a se obține o soluție 9% ($\rho = 1{,}09\ g/cm^3$)? b) Care este volumul soluției obținute? Se consideră $\rho_{H_2O} = 1\ g/cm^3$.

Rezolvare:

a)



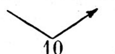
$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{9}{1{,}16} = 7{,}76\ cm^3;$$

$$\frac{300 \cdot 8{,}50}{7{,}76} = 328{,}61\ cm^3\ H_2O.$$

b) $v_{solutie} = 300 + 328{,}61 = 628{,}61\ cm^3$.

10. În ce raport (părți masă) trebuie să se amestece o soluție de hidroxid de sodiu 20% cu o soluție de hidroxid de sodiu 5% pentru a se obține o soluție 10%?

Rezolvare:



5 g soluție 20% cu 10 g soluție 5%

$$\frac{5}{10} = \frac{1}{2}\ \text{(părți masă)}.$$

11. S-au amestecat 24 cm^3 dintr-o soluție de clorură de sodiu $2 \cdot 10^{-1}$ m cu 8 cm^3 dintr-o soluție de clorură de potasiu $5 \cdot 10^{-1}$ m. Care este concentrația fiecărei substanțe în soluția obținută?

Rezolvare:

$$[NaCl] = \frac{24 \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{32} = 1{,}5 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1};\ [KCl] = \frac{8 \cdot 5 \cdot 10^{-1}}{32} =$$
$$= 1{,}25 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1}.$$

12. Care este concentrația (exprimată în molaritate și normalitate) a unei soluții obținute prin amestecarea a 27,20 cm^3 dintr-o soluție de acid sulfuric 98% ($\rho = 1{,}84\ g/cm^3$) cu 972,80 cm^3 de apă distilată? Se dă: $M_{H_2SO_4} = 98$.

Rezolvare:

$$\frac{98 \cdot 27{,}20 \cdot 1{,}84}{100} = 49{,}047\ g\ H_2SO_4;\ v_t = 27{,}20 + 972{,}80 = 1\,000\ cm^3;$$
$$m = \frac{49{,}047}{98} = 5 \cdot 10^{-1};\ n = 1.$$

13. Se diluează 250 cm^3 dintr-o soluție de acid acetic 1,5 m prin adăugare de 1 250 cm^3 apă distilată. a) Ce concentrație normală are soluția? b) Cîți miliechivalenți acid acetic conține soluția?

Rezolvare:

a) $v_t = 250 + 1\,250 = 1\,500\ cm^3$; Se notează: x = molaritatea soluției obținute

$$\frac{250}{1\,500} = \frac{x}{1{,}5};\quad m = x = 2{,}5 \cdot 10^{-1};\ n = 2{,}5 \cdot 10^{-1}.$$

b) $2{,}5 \cdot 10^{-1} \cdot 1\,000 = 250$ mechiv $\cdot\ l^{-1}$ sau 375 mechiv/1 500 cm^3.

14. Să se calculeze concentrația în ioni de hidrogen a unei soluții obținute prin amestecarea a 400 cm^3 dintr-o soluție de acid clorhidric $2 \cdot 10^{-1}$ n cu 600 cm^3 de soluție de acid sulfuric $5 \cdot 10^{-2}$ m.

Rezolvare:

$$n_{H_2SO_4} = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 10^{-1}.$$
$$[H^+] = \frac{2 \cdot 10^{-1} \cdot 400 + 10^{-1} \cdot 600}{1\,000} = 1{,}4 \cdot 10^{-1}\ echiv\text{-}\ g \cdot l^{-1}.$$

15. S-au amestecat 150 cm^3 dintr-o soluție de sulfat de cupru 1,5 m cu 350 cm^3 dintr-o soluție de sulfat de cupru 4 n. Ce concentrație molară are soluția?

Rezolvare:

$$4n = 2\ m;\quad m = \frac{1{,}5 \cdot 150 + 2 \cdot 350}{500} = 1{,}85.$$

16. Să se determine molaritatea unei soluţii alcaline care s-a obţinut prin dizolvarea a 15 g hidroxid de sodiu cu un conţinut de 2,00% impurităţi şi a 28 g hidroxid de potasiu cu 0,20% impurităţi, într-un litru de soluţie. Se dau: $M_{NaOH} = 40$; $M_{KOH} = 56$.

Rezolvare:

$$\frac{15 \cdot 2}{100} = 0{,}3000 \text{ g impurităţi}; \ 15{,}0000 - 0{,}3000 = 14{,}7000 \text{ g NaOH pur}$$

$$\frac{28 \cdot 0{,}2}{100} = 0{,}0560 \text{ g impurităţi}; \ 28{,}0000 - 0{,}0560 = 27{,}9440 \text{ g KOH pur}$$

$$[NaOH] = \frac{14{,}7000}{40} = 3{,}675 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$[KOH] = \frac{27{,}9440}{56} = 4{,}99 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

17. Solubilitatea amoniacului în condiţii normale de presiune şi temperatură este de 6 l în 10 cm³ de apă. Să se exprime concentraţia procentuală a soluţiei obţinute. Se dau: $M_{NH_3} = 17$; $\rho_{H_2O} = 1$ g/cm³.

$$\frac{17 \cdot 6}{22{,}4} = 4{,}5536 \text{ g } NH_3; \ 4{,}5536 + 10 = 14{,}5536 \text{ g soluţie}$$

$$\frac{4{,}5536 \cdot 100}{14{,}5536} = 31{,}29\%.$$

18. Prin tratarea la cald a unei soluţii de clorură de amoniu cu un litru dintr-o soluţie de hidroxid de sodiu 2 m se degajă un gaz. a) Să se scrie reacţia chimică şi să se identifice gazul. b) Cîţi moli de gaz se degajă? c) Ce cantitate de acid azotic se obţine prin oxidarea catalitică a gazului, cunoscînd că randamentul reacţiei este de 60%? Se dă: $M_{HNO_3} = 63$.

Rezolvare:

a) $NH_4Cl + NaOH = NH_3 + NaCl + H_2O$; gazul este amoniacul

b) 2 moli NH_3

c) $NH_3 + 2O_2 = HNO_3 + H_2O$; $\frac{2 \cdot 60}{100} = 1{,}2$ moli HNO_3;

$63 \cdot 1{,}2 = 75{,}6$ g HNO_3.

19. Care este molaritatea unei soluţii de acid fosforic cu $\rho = 1{,}20$ g/cm³, ce conţine 32,50% pentaoxid de fosfor (unităţi de masă)? Se dau: $M_{H_3PO_4} = 98$; $M_{P_2O_5} = 142$.

Rezolvare:

$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$; $\frac{32,50 \cdot 1\,000 \cdot 1,20}{100} = 390$ g P_2O_5;

$m = \frac{98 \cdot 2 \cdot 390}{142 \cdot 98} = 5,49.$

20. O soluție de hidroxid de calciu are titrul, în raport cu acidul oxalic, 0,00378 g/cm³. Care este molaritatea și normalitatea soluției de hidroxid de calciu? Se dă: $M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 126$.

Rezolvare:

$\frac{0,00378 \cdot 1\,000}{126} = 3 \cdot 10^{-2}$ m; $\frac{0,00378 \cdot 1\,000}{63} = 6 \cdot 10^{-2}$ n.

21. Care este titrul unei soluții de sulfit de sodiu $2 \cdot 10^{-1}$ m dacă echivalentul-gram al sulfitului de sodiu este 63?

Rezolvare:

$\frac{126 \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{1\,000} = 0,0252$ g Na_2SO_3/cm^3.

22. Ce normalitate are o soluție de hidroxid de potasiu, dacă prin amestecarea unui anumit volum din această soluție cu un volum dublu dintr-o soluție de acid sulfuric $2 \cdot 10^{-1}$ m, se obține o soluție neutră?

$2 \cdot 10^{-1}$ m $= 4 \cdot 10^{-1}$ n

$v \cdot n = 2v \cdot 4 \cdot 10^{-1}$; n $= 8 \cdot 10^{-1}$ echiv- $g \cdot l^{-1}$.

23. Se dizolvă 2,1200 g carbonat de sodiu într-un balon cotat de 500 cm³, completîndu-se la semnul balonului cu apă distilată. Care este titrul soluției în raport cu: a) Na_2CO_3; b) Na_2O; c) CO_2? Se dau:

$M_{Na_2CO_3} = 106$; $M_{Na_2O} = 62$; $M_{CO_2} = 44$.

Rezolvare:

a) $\frac{2,1200}{500} = 0,00424$ g Na_2CO_3/cm^3

b) $\frac{62 \cdot 0,00424}{106} = 0,00248$ g Na_2O/cm^3

c) $\frac{44 \cdot 0,00424}{106} = 0,00176$ g CO_2/cm^3.

24. Cîți cm³ de apă și cîți cm³ de soluție acid sulfuric 12 n se folosesc pentru a se obține 500 cm³ soluție 20% ($\rho = 1,139$ g/cm³)? Se dă: $M_{H_2SO_4} = 98$.

Rezolvare:

$$\frac{20 \cdot 1\,000 \cdot 1{,}139}{100 \cdot 49} = 4{,}63 \text{ n};$$

$$12 \longrightarrow 4{,}63$$

$$4{,}63$$

$$0 \longrightarrow 7{,}37$$

$$\frac{4{,}63 \cdot 500}{12} = 193 \text{ cm}^3\ H_2SO_4; \qquad 307 \text{ cm}^3\ H_2O.$$

25. Un volum de apă dizolvă 0,88 volume bioxid de carbon. Să se găsească concentrația procentuală a acestei soluții.

Se dă: $M_{CO_2} = 44$.

Rezolvare:

$$\frac{0{,}88}{22{,}4} = 0{,}04 \text{ moli}; \quad 44 \cdot 0{,}04 = 1{,}76 \text{ g } CO_2$$

$$\frac{1{,}76 \cdot 100}{1\,000} = 0{,}18\%.$$

26. Cîte grame dintr-o soluție de acid sulfuric 90% se amestecă cu cîte grame dintr-o soluție de acid sulfuric 25% pentru a se obține 1 000 g soluție acid sulfuric 40%?

Rezolvare:

Se notează: x = cantitatea de soluție 90%;

y = cantitatea de soluție 25%.

$$\frac{90}{100}x + \frac{25}{100}y = \frac{40 \cdot 1\,000}{100}; \quad 90x + 25y = 40\,000.$$

$$\begin{cases} x + y = 1\,000 \\ 18x + 5y = 8\,000 \end{cases} \qquad \begin{aligned} x &= 538 \text{ g soluție } H_2SO_4\ 90\% \\ y &= 462 \text{ g soluție } H_2SO_4\ 25\%. \end{aligned}$$

b; Probleme și aplicații propuse

1. Să se calculeze cîte grame de carbonat de sodiu sînt în 9,40 l soluție $2 \cdot 10^{-1}$ n? Se dă: $M_{Na_2CO_3} = 106$.

R. 99,64 g.

2. Cîte miligrame ioni de clor sînt în 5 cm³ soluție $5 \cdot 10^{-1}$ n de clorură de calciu? Se dă: $M_{CaCl_2} = 111$.

R. 0,8875 g.

3. Care este molaritatea soluției obținute prin amestecarea a 150 cm³ soluție de sulfat de magneziu $5 \cdot 10^{-1}$ m cu 350 cm³ soluție sulfat de magneziu 2 n?

R. 0,85 m.

4. Titrul unei soluţii de clorură de fer (III) este 0,0028 g Fe (III)/cm^3. Care este normalitatea soluţiei în: a) reacţia cu amoniacul; b) în reacţia cu ionul de staniu (II)? Se dă: $A_{Fe} = 55,85$.

R. a) $1,5 \cdot 10^{-1}$; b) $5 \cdot 10^{-2}$.

5. Normalitatea unei soluţii de acid clorhidric este de 10 ori densitatea. Care este concentraţia procentuală a soluţiei? Se dă: $M_{HCl} = 36,457$

R. 36,46%.

6. Cîţi moli de apă se găsesc în 126 cm^3 apă? Cîte molecule de apă sînt în acelaşi volum? Se dă: $\rho_{H_2O} = 1$ g/cm^3.

R. 7; $4,216 \cdot 10^{24}$.

7. Se dizolvă 9,125 g de acid clorhidric şi 10 g de hidroxid de sodiu în 200 cm^3 soluţie. a) Care este raportul concentraţiilor molare ale celor două substanţe? b) Ce caracter are soluţia? Se dau: $M_{HCl} = 36,457$; $M_{NaOH} = 40$.

R. a) 1; b) neutru.

8. Cîţi cm^3 de soluţie 2 n se pot prepara din 10 cm^3 de acid azotic cu $\rho = 1,430$ g/cm^3? Se dă: $M_{HNO_3} = 63$.

R. 113,50 cm^3.

9. Să se calculeze concentraţiile sărurilor dintr-un amestec format din volume egale de soluţie de sulfat de zinc 1 n, soluţie clorură de magneziu 0,5 n şi soluţie de azotat de potasiu 0,3 n.

R. 1/3 n; 0,5/3 n; 0,3/3 n.

10. Să se determine normalitatea unei soluţii de amoniac care conţine 24% amoniac în greutate ($\rho = 0,910$ g/cm^3).

R. 12,82 n.

11. Cîţi cm^3 dintr-o soluţie de hidroxid de potasiu 5% ($\rho = 1,040$ g/cm^3) şi cîţi cm^3 dintr-o soluţie de hidroxid de potasiu 30% ($\rho = 1,290$ g/cm^3) se amestecă pentru a se obţine 600 cm^3 soluţie de hidroxid de potasiu 10% ($\rho = 1,110$ g/cm^3).

R. 514 cm^3; 86 cm^3.

12. Care este masa echivalentă a unui acid, dacă 400 cm^3 de soluţie 10^{-1} n conţin 2,5200 g substanţă?

R. 63.

13. Să se calculeze normalitatea unei soluţii obţinută prin amestecarea a 300 cm^3 dintr-o soluţie de acid clorhidric $1,2 \cdot 10^{-1}$ n cu 200 cm^3 dintr-o soluţie de acid sulfuric $5 \cdot 10^{-2}$ m.

R. $1,12 \cdot 10^{-1}$ n.

14. O soluţie de hidroxid de sodiu 2,75 n corespunde unei concentraţii procentuale de 10%. Care este densitatea soluţiei?

R. 1,10 g/cm^3.

15. Care este normalitatea soluției de permanganat de potasiu dacă $T_{KMnO_4/Fe^{2+}} = 0,0056$ g/cm³?

R. 10^{-1} n.

16. Care este normalitatea unei soluții de bicromat de potasiu, dacă 10 cm³ din această soluție reacționează în mediu acid cu 20 cm³ dintr-o soluție de iodură de potasiu $5 \cdot 10^{-2}$ n?

R. $1 \cdot 10^{-1}$ n.

1.3. ELECTROLIȚI. DISOCIEREA ELECTROLITICĂ

Electroliții sînt substanțele care transportă curentul electric prin intermediul ionilor.

Gradul de ionizare (disociere) reprezintă partea dintr-un mol ionizată sau numărul de molecule ionizate raportat la numărul total de molecule. Se notează prin α.

Procentul de ionizare (disociere) este 100 α. Se notează $\alpha\%$.

Disocierea electrolitică presupune un proces de punere în libertate a ionilor într-un mediu ionizant.

La dizolvarea unui electrolit oarecare $B_m A_n$ într-un solvent, acesta se disociază în ioni, în măsură mai mare sau mai mică, în funcție de natura sa chimică, precum și în funcție de caracterul ionizant al solventului.

Făcînd abstracție de disocierea în trepte se scrie procesul de echilibru ce are loc, conform relației:



$$B_mA_n \rightleftharpoons mB^{n+} + nA^{m-}.$$

Se aplică legea acțiunii maselor.

$$\frac{[B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n}{[B_mA_n]} = K_d,$$

unde: K_d este *constanta de disociere*.

În funcție de valoarea constantei de disociere, electroliții se împart în:

— *Electroliții tari* au $K_d > 1$. Sînt practic complet ionizați în soluții sau în topituri. Din această grupă fac parte majoritatea sărurilor, acizii și bazele tari.

— *Electroliții de tărie medie* au $10^{-2} < K_d < 1$. Fac parte din această grupă acizii și bazele de tărie medie, precipitatele cu solubilitate medie: complecșii cu stabilitate medie.

— *Electroliții slabi* au $K_d < 10^{-2}$. Din această grupă fac parte acizii și bazele slabe, precipitatele greu solubile, complecșii greu disociabili.

Pentru electroliţii binari, care constituie majoritatea electroliţilor slabi, gradul de ionizare (disociere) depinde de concentraţie, în conformitate cu relaţia:

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}.$$

Pentru electroliţii foarte slabi, unde α este foarte mic, $1 - \alpha \sim 1$, relaţia se reduce la:

$$K_d = \alpha^2 C.$$

Pentru acizii slabi şi de tărie medie, constanta de discoiere poartă numele de *constantă de aciditate* şi se notează K_a.

Pentru bazele slabe şi de tărie medie, constanta de disociere poartă numele de *constantă de bazicitate* şi se notează K_b.

Caracterizarea termodinamică a soluţiilor de electroliţi presupune luarea în considerare a potenţialului chimic al componentelor soluţiei. Este necesară introducerea *coeficientului de activitate* γ, care reprezintă abaterile soluţiilor reale de la legile soluţiilor foarte diluate.

Pentru soluţiile reale, se va înlocui concentraţia cu *activitatea* (concentraţia aparentă sau concentraţia efectivă). Se notează prin a.

$$a = \gamma \cdot C.$$

Coeficientul de actvitate (γ) se referă la starea termodinamică a substanţei dizolvate şi reprezintă totalitatea interacţiunilor de natură electrostatică dintre ionii existenţi în soluţie, nu numai dintre ionii electrolitului considerat ci şi ale tuturor ionilor străini. Deoarece electroliţii slabi sînt puţin disociaţi şi deci în soluţie există un număr mic de ioni, interacţiile ionice sînt slabe şi de aceea consideraţiile de mai jos se vor referi în special la electroliţii tari.

Prin definiţie, valoarea numerică a coeficientului de activitate depinde de alegerea unităţii de concentraţie ($\gamma = a/C$). Exprimînd concentraţia în fracţii molare N, activitatea va fi: $a = \gamma_N N$ şi γ_N se numeşte *coeficient raţional de activitate*. Valorile γ_M respectiv γ_{M_0} exprimate în molaritate, respectiv în molalitate, adică: $a = \gamma_M \cdot C_M$, respectiv $a = \gamma_{M_0}$ C_{M_0} se numesc *coeficienţi practici de activitate*.

În soluţiile de electroliţi intervin coeficienţii de activitate specifici ai ionilor care în condiţii identice şi la concentraţii identice nu sînt neapărat identici pentru ioni cu aceeaşi sarcină.

În general, nu se poate determina pe cale experimentală separat coeficientul de activitate pentru fiecare ion în parte şi de aceea, în calcule se foloseşte activitatea medie a ionilor, respectiv *coeficientul mediu de activitate* al acestora.

Se va nota activitatea medie prin a şi coeficientul mediu de activitate prin γ_m.

Pentru un electrolit scris în formă generală $B_m A_n$, aceste mărimi sînt definite de relațiile de mai jos

$$a = \sqrt[m+n]{a_B^m \cdot a_A^n} = \sqrt[m+n]{\gamma_B^m C_B^m \cdot \gamma_A^n C_A^n},$$

și

$$\gamma_m = \sqrt[m+n]{\gamma_B^m \cdot \gamma_A^n}.$$

Valoarea coeficientului mediu de activitate al electroliților depinde atît de concentrația și sarcina ionilor electrolitului cît și de ale ionilor străini existenți în soluție.

Rezultatele experimentale au arătat că, în soluții diluate, coeficientul de activitate este independent de natura ionilor din soluție și depinde exclusiv de sarcina z_i și de concentrația C_i (z_i și C_i fiind sarcina și concentrația pentru un ion i).

Pentru caracterizarea acestei dependențe s-a introdus noțiunea de *tărie ionică*, exprimată prin relația:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} C_i z_i^2,$$

în care: μ este tăria ionică.

Lewis a stabilit pentru coeficientul mediu de activitate următoarea regulă de dependență a acestuia de tărie ionică:

$$\log \gamma_m = -\text{const}\ \sqrt{\mu}$$

valabilă în soluții diluate de electroliți tari.

Conform teoriei *Debye-Hückel*, abaterea soluțiilor de electroliți tari de la comportarea ideală se datorește forțelor electrostatice care acționează între ioni. În consecință coeficientul de activitate al soluțiilor de electroliți binari poate fi calculat pe baza relațiilor *Debye-Hückel*, astfel:

$$-\log \gamma_m = 0{,}505\ z_1 z_2 \sqrt{\mu}, \text{ pentru } \mu < 0{,}005$$

$$-\log \gamma_m = 0{,}505\ z_1 z_2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}, \text{ pentru } 0{,}005 < \mu < 0{,}02$$

$$-\log \gamma_m = 0{,}505\ z_1 z_2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 0{,}33\ a\sqrt{\mu}}, \text{ pentru } 0{,}02 < \mu < 0{,}25$$

$$-\log \gamma_m = 0{,}505\ z_1 z_2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 0{,}33\ a\sqrt{\mu}} - \beta\mu \text{ pentru } 0{,}25 < \mu$$

unde: $0{,}505 = 1{,}825 \cdot 10^6\ (\varepsilon T)^{3/2}$ (la 25°C);

$0{,}33 = 50{,}3\ (\varepsilon T)^{-1/2}$ (la 25°C);

ε este constanta dielectrică a dizolvantului;

T — temperatura, în grade Kelvin;
a — distanța dintre ioni, în Å;
β — o constantă.

În soluții ideale, tăria ionică tinde către zero, iar factorii de activitate către unitate. Pentru asemenea soluții activitatea este egală cu concentrația teoretică. Aceasta se referă în primul rînd la soluțiile de electroliți slabi (care însă nu conțin electroliți tari străini), precum și la soluțiile la diluție infinită ale electroliților tari.

În tabelul 1.1 sînt date valorile factorilor de activitate pentru diferiți ioni, în soluții apoase, la 25°C.

Tabelul 1.1.

Valorile factorilor de activitate

Tăria ionică μ	Ioni monovalenți	Ioni bivalenți	Ioni trivalenți	Ioni tetravalenți
0,000	1,00	1,00	1,00	1,000
0,001	0,95	0,86	0,71	0,540
0,002	0,93	0,80	0,62	0,430
0,005	0,91	0,72	0,49	0,270
0,010	0,88	0,64	0,37	0,170
0,050	0,79	0,42	0,14	0,030
0,100	0,74	0,31	0,06	0,008
0,200	0,68	0,22	0,03	0,002

a. Probleme și aplicații rezolvate

1. Constanta echilibrului de mai jos este 10^{30}



$3B + 2A \leftrightarrows B_3A_2$.

Să se calculeze concentrațiile la echilibru ale componenților știind că B_3A_2 este în stare solidă.

$$\frac{[B_3A_2]}{[B]^3\,[A]^2} = 10^{30}$$

$[B_3A_2]$ este egală cu unitatea

$$[B]^3\,[A]^2 = 10^{-30}$$

$$[B] = \frac{3}{2}[A] \text{ sau } [A] = \frac{2}{3}[B]$$

$$\left(\frac{2}{3}[A]\right)^3 \cdot [A]^2 = 10^{-30}$$

$$\frac{27}{8}[A]^5 = 10^{-30};\ [A] = \sqrt{\frac{8}{27}\cdot 10^{-30}} = 7{,}8\cdot 10^{-7}\ \text{mol}\cdot \text{l}^{-1}$$

$$[B] = \frac{3}{2}\cdot 7{,}8\cdot 10^{-7} = 11{,}7\cdot 10^{-7}\ \text{mol}\cdot \text{l}^{-1}.$$

Se poate verifica rezultatul:

$[B]^3\ [A]^2 = (11{,}7 \cdot 10^{-7})^3 \cdot (7{,}8 \cdot 10^{-7})^2 = 10^{-30}$

2. La stabilirea echilibrului:



$B + 2A \leftrightarrows BA_2$

s-au determinat următoarele concentrații ale substanțelor participante:

$[B] = 5 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1}$; $[A] = 1 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$;

$[BA_2] = 2 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$.

Care este constanta de echilibru și care sînt concentrațiile inițiale ale substanțelor?

Rezolvare:

$$\frac{[BA_2]}{[B]\ [A]^2} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-4} \cdot (10^{-3})^2} = 4 \cdot 10^6$$

$[B]_{reacționat} = x$; $[A]_{reacționat} = 2x$;

$[BA_2]_{format} = x = 2 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$

$[B]_0 = x + [B]_e = 2 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 10^{-4} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$.

$[A]_0 = 2x + [A]_e = 2 \cdot 2 \cdot 10^{-3} + 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$

$[B]_0$ și $[A]_0$ sînt concentrațiile inițiale ale lui B și A

$[B]_e$ și $[A]_e$ sînt concentrațiile la echilibru ale lui B și A.

3. Constanta echilibrului la disocierea acidului fosforic este: $6 \cdot 10^{-22}$ Să se calculeze concentrațiile la echilibru ale ionilor de hidrogen și de fosfat știind că inițial concentrația acidului fosforic a fost 2 m.

Rezolvare:

$H_3PO_4 \leftrightarrows 3H^+ + PO_4^{3-}$; $K_a = \frac{[H^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]} = 6 \cdot 10^{-22}$.

Concentrațiile la echilibru se notează:

$[PO_3^{4-}]_e = x$; $[H^+]_e = 3x$; $[H_3PO_4]_e = 2 - x$

$$\frac{(3x)^3 \cdot x}{2 - x} = 6 \cdot 10^{-22}; \quad x = 2{,}56 \cdot 10^{-6}$$

$[PO_4^{3-}]_e = 2{,}56 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot l^{-1}$; $[H^+]_e = 7{,}68 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot l^{-1}$;

$[H_3PO_4]_e \approx 2\ mol \cdot l^{-1}$.

4. Se dau concentrațiile componenților la stabilirea echilibrului într-o soluție de acid acetic: $[CH_3COOH] = 5 \cdot 10^{-2}$ mol $\cdot$ l^{-1}; $[H^+] = 10^{-3}$ mol $\cdot$ l^{-1}; $[CH_3COO^-] = 10^{-3}$ mol $\cdot$ l^{-1}. Să se calculeze constanta de aciditate și concentrația inițială a soluției de acid acetic.

Rezolvare:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-;\ K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{5}$$

$$[CH_3COOH]_0 = 5 \cdot 10^{-2} + 10^{-3} = 5{,}1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

5. Amoniacul are $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$. Care sînt concentrațiile ionilor amoniu și hidroxil la stabilirea echilibrului de disociere, știind că inițial s-au dizolvat 0,3400 g amoniac în 250 cm^3 soluție? Se dă: $M_{NH_3} = 17$.

Rezolvare:

$$\frac{0{,}3400 \cdot 1\,000}{250} = 1{,}3600 \text{ g } NH_3 \cdot \text{l}^{-1};\ [NH_3] = \frac{1{,}3600}{17} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-;\ K_b = \frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3]} = 2 \cdot 10^{-5}.$$

Se notează: $[NH_4^+]_e = [HO^-]_e = x$; $[NH_3]_e = 8 \cdot 10^{-2} - x$

$$\frac{x^2}{8 \cdot 10^{-2} - x} = 2 \cdot 10^{-5};\ x^2 + 2 \cdot 10^{-5}x - 1{,}6 \cdot 10^{-6} = 0;$$

$$x = 1{,}265 \cdot 10^{-3}$$

$$[NH_4^+]_e = [HO^-]_e = 1{,}265 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1};\ [NH_3]_e = 7{,}87 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

6. Să se calculeze concentrația molară a unei soluții de acid slab H_2A, știind că procentul de disociere în prima treaptă este de 20%. Se dau: $K_{a_1} = 10^{-2}$; $K_{a_2} = 10^{-7}$.

Rezolvare:

$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-;\ K_{a_1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} = 10^{-2}$$

$$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-};\ K_{a_2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} = 10^{-7}.$$

Se va lua în considerare prima treaptă de disociere:

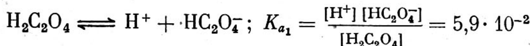
$$K_{a_1} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \approx \alpha^2 C;\ C = \frac{10^{-2}}{(2 \cdot 10^{-1})^2} = 2{,}5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

7. Să se calculeze concentrațiile la echilibru ale componenților obținuți la dizolvarea a 0,1260 g de acid oxalic cristalizat în 100 cm^3 soluție. Se dau: $K_{a_1} = 5{,}9 \cdot 10^{-2}$; $K_{a_2} = 6{,}4 \cdot 10^{-5}$; $M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 126$.

Rezolvare:

$$[H_2C_2O_4] = \frac{0{,}1260 \cdot 10}{126} = 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}.$$

Se consideră numai prima treaptă de disociere



$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-;\ K_{a_1} = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 5{,}9 \cdot 10^{-2}$$

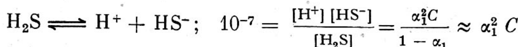
Se notează: $[H^+]_e = [HC_2O_4^-]_e = x$; $[H_2C_2O_4]_e = 10^{-2} - x$

$$\frac{x^2}{10^{-2} - x} = 5{,}9 \cdot 10^{-2};\ x^2 + 5{,}9 \cdot 10^{-2}\,x - 5{,}9 \cdot 10^{-4} = 0;\ x = 8{,}7 \cdot 10^{-3}$$

$$[H^+]_e = [HC_2O_4^-]_e = 8{,}7 \cdot 10^{-3}\,mol \cdot l^{-1};\ [H_2C_2O_4]_e = 1{,}3 \cdot 10^{-3}\,mol \cdot l^{-1}.$$

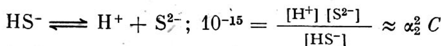
8. Să se determine procentul de disociere pentru cele două trepte ale hidrogenului sulfurat în soluție 10^{-2} m. Se dau: $K_{a_1} = 10^{-7}$; $K_{a_2} = 10^{-15}$

Rezolvare:



$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-;\quad 10^{-7} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = \frac{\alpha_1^2 C}{1 - \alpha_1} \approx \alpha_1^2 C$$

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{10^{-7}}{10^{-2}}} = 3{,}16 \cdot 10^{-3};\ \alpha_1\% = 3{,}16 \cdot 10^{-1}$$

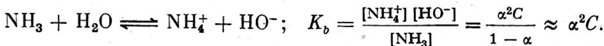


$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-};\ 10^{-15} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \approx \alpha_2^2 C$$

$$[HS^-] = \sqrt{10^{-7} \cdot 10^{-2}} = 3{,}16 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$\alpha_2 = \sqrt{\frac{10^{-15}}{3{,}16 \cdot 10^{-5}}} = 5{,}63 \cdot 10^{-6};\ \alpha_2\% = 5{,}63 \cdot 10^{-4}.$$

9. Să se calculeze constanta de disociere a amoniacului în soluție $5 \cdot 10^{-1}$ m, știind că α are valoarea $6 \cdot 10^{-3}$.



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-;\quad K_b = \frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3]} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \approx \alpha^2 C.$$

Se consideră: $[NH_3]_e = [NH_3]_o = 5 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1}$

$K_b = (6 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 5 \cdot 10^{-1} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

10. La 50 cm^3 dintr-o soluție de acid acetic 10^{-1} m se adaugă 10 cm^3 dintr-o soluție de acid clorhidric $3 \cdot 10^{-2}$ m. Care sînt concentrațiile componentelor soluției? Se dă: $K_{a(CH_3COOH)} = 2 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare:

$$[H^+] = [HCl] = \frac{10 \cdot 3 \cdot 10^{-2}}{60} = 5 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$[CH_3COOH] = \frac{50 \cdot 10^{-1}}{60} = 8{,}33 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$$

Se notează: $[H^+]_{CH_3COOH} = [CH_3COO^-]_{CH_3COOH} = x$;

$[CH_3COOH] = 8{,}33 \cdot 10^{-2} - x$

$[H^+]_t = 5 \cdot 10^{-3} + x$

$$K_a = 2 \cdot 10^{-5} = \frac{(5 \cdot 10^{-3} + x)\,x}{(8{,}33 \cdot 10^{-2} - x)}$$

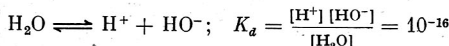
$x^2 + 5{,}02 \cdot 10^{-3}x - 1{,}67 \cdot 10^{-6} = 0$; $x = 3{,}13 \cdot 10^{-4}$

$[H^+]_t = 5 \cdot 10^{-3} + 3{,}13 \cdot 10^{-4} \doteq 5{,}313 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1}

$[CH_3COO^-] = 3{,}13 \cdot 10^{-4}$ mol · l^{-1}; $[CH_3COOH] = 8{,}30 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1}.

11. Constanta de disociere a apei are valoarea 10^{-16}. Care sînt concentrațiile tuturor componenților, știind că $\rho_{H_2O} = 1$ g/cm^3. Se dă: $M_{H_2O} = 18$.

Rezolvare:



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + HO^-; \quad K_d = \frac{[H^+]\,[HO^-]}{[H_2O]} = 10^{-16}$$

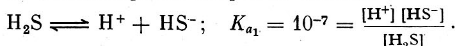
$[H_2O] = \frac{1\,000}{18} = 55{,}86$ mol · l^{-1}; $[H^+] = [HO^-] =$

$= \sqrt{55{,}86 \cdot 10^{-16}} = 7{,}45 \cdot 10^{-8}$ mol · l^{-1}.

12. Care este concentrația celor trei componenți obținuți la disocierea hidrogenului sulfurat într-o soluție 2 m. Se dau: $K_{a_1} = 10^{-7}$; $K_{a_2} = 10^{-15}$.

Rezolvare:

Se consideră prima treaptă de disociere



$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-; \quad K_{a_1} = 10^{-7} = \frac{[H^+]\,[HS^-]}{[H_2S]}.$$

Se notează: $[H^+]_e = [HS^-]_e = x$; $[H_2S]_e = (2 - x)$.

$$10^{-7} = \frac{x^2}{(2 - x)}; \quad x^2 + 10^{-7}x - 2 \cdot 10^{-7} = 0; \quad x = 4{,}47 \cdot 10^{-4}.$$

$[H^+]_e = [HS^-]_e = 4{,}47 \cdot 10^{-4}$ mol · l^{-1}; $[H_2S] = 1{,}9995$ mol · l^{-1}.

13. Să se determine procentul de disociere al acidului acetic într-o soluție 2 m. Se dă: $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$.

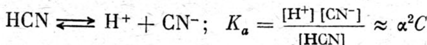
Rezolvare:

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}; \quad \alpha^2 + \frac{K_a}{C}\alpha - \frac{K_a}{C} = 0; \quad \alpha^2 + 10^{-5}\alpha - 10^{-5} = 0$$

$\alpha = 3{,}155 \cdot 10^{-3}$; $\alpha\% = 3{,}155 \cdot 10^{-1}$.

14. Care este constanta de disociere a acidului cianhidric, dacă procentul de disociere în soluţia 10^{-1} n este $8{,}5 \cdot 10^{-5}$?

Rezolvare:



$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-; \quad K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} \approx \alpha^2 C$$

$$K_a = (8{,}5 \cdot 10^{-5})^2 \cdot 10^{-1} = 7{,}23 \cdot 10^{-10}.$$

15. Care sînt concentraţiile tuturor componentelor soluţiei rezultate prin dizolvarea a 0,0365 g de acid clorhidric şi a 0,6000 g de acid acetic în 500 cm³ soluţie? Se dau: $K_{a(CH_3COOH)} = 2 \cdot 10^{-5}$; $M_{HCl} = 36{,}457$; $M_{CH_3COOH} = 60$.

Rezolvare:

$$[HCl] = \frac{0{,}0365 \cdot 2}{36{,}457} = 2 \cdot 10^{-3}\ \text{m}; \ [H^+] = [Cl^-] = 2 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$[CH_3COOH] = \frac{0{,}6000 \cdot 2}{60} = 2 \cdot 10^{-2}\ \text{m}; \ K_a = \frac{[H^+]\ [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 2 \cdot 10^{-5}.$$

Se notează: $[H^+] = [CH_3COO^-] = x$.

În prezenţa acidului clorhidric:

$$\frac{x(2 \cdot 10^{-3} + x)}{(2 \cdot 10^{-2} - x)} = 2 \cdot 10^{-5}; \ x^2 + 2{,}02 \cdot 10^{-3}\, x - 4 \cdot 10^{-7} = 0$$

$x = 1{,}8 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $[CH_3COO^-] = 1{,}8 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$;

$[H^+] = 2{,}18 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.; $[CH_3COOH] = 1{,}982 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

16. Să se calculeze activitatea ionilor de magneziu dintr-o soluţie de clorură de magneziu 10^{-1} m.

Rezolvare:

$$a = \gamma_m C; \ -\log \gamma_m = 0{,}505\ z_1 z_2 \sqrt{\mu}; \quad \mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} C_i z_i^2$$

$$C = 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}; \ \mu = \frac{1}{2}(2 \cdot 10^{-1} + 4 \cdot 10^{-1}) = 3 \cdot 10^{-1}.$$

$$-\log \gamma_m = 0{,}505 \cdot 2 \cdot \sqrt{3 \cdot 10^{-1}} = 5{,}53 \cdot 10^{-1}; \ \gamma_m = 0{,}28.$$

$$a = 0{,}28 \cdot 10^{-1} = 2{,}8 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

17. Să se calculeze tăria ionică a soluţiei şi factorul mediu de activitate a ionilor într-o soluţie de sulfat de fer (III) 10^{-3} m.

Rezolvare:

$$\mu = \frac{1}{2}(2 \cdot 10^{-3} \cdot 9 + 3 \cdot 10^{-3} \cdot 4) = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$$

$$-\log \gamma_m = 0{,}505 \cdot 6\sqrt{1{,}5 \cdot 10^{-2}} = 0{,}3711; \ \gamma_m = 0{,}425.$$

18. Cunoscîndu-se că 250 cm^3 soluție conțin 0,1222 g clorură de bariu cristalizată și 0,745 g clorură de potasiu, să se calculeze tăria ionică a soluției. Se dau: $M_{BaCl_2 \cdot 2H_2O} = 244,40$; $M_{KCl} = 74,5$.

Rezolvare:

$$[BaCl_2] = \frac{0,1222 \cdot 1\,000}{250 \cdot 244,4} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$[KCl] = \frac{0,0745 \cdot 1\,000}{250 \cdot 74,5} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$\mu = \frac{1}{2}(8 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 10^{-3}) = 10^{-2}.$$

19. Să se calculeze concentrația ionilor de hidrogen în două soluții de acid clorhidric: a) 10^{-1} m; b) 10^{-3} m. Care este eroarea procentuală ce se introduce făcînd aproximarea: $[H^+] = [HCl]$ în ambele cazuri? Se dau: $\gamma_{m(10^{-1}\,m)} = 0,85$; $\gamma_{m(10^{-3}\,m)} = 0,98$.

Rezolvare:

a) $[H^+] = [HCl] = 10^{-1}$ mol · l^{-1}; $a_H = 10^{-1} \cdot 0,85 = 8,5 \cdot 10^{-2}$

$$e_a = 10^{-1} - 8,5 \cdot 10^{-2} = 1,5 \cdot 10^{-2}; \quad e_r = 100 \frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{8,5 \cdot 10^{-2}} = 17,6\%$$

b) $[H^+] = [HCl] = 10^{-3}$ mol · l^{-1}; $a_H = 10^{-3} \cdot 0,98 = 9,8 \cdot 10^{-4}$ mol · l^{-1}

$$e_a = 10^{-3} - 9,8 \cdot 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-5}; \quad e_r = 100 \frac{2 \cdot 10^{-5}}{9,8 \cdot 10^{-4}} = 2,04\%.$$

20. Să se calculeze activitatea unei soluții de hidroxid de sodiu 10^{-2} m, la care s-a adăugat clorură de sodiu, încît concentrația acesteia este 1 m.

Rezolvare:

$$\mu = \frac{1}{2}(10^{-2} + 10^{-2} + 1 + 1) = 1,01$$

$$-\log \gamma_m = 0,505\sqrt{1,01} = 0,508; \quad \gamma_m = 0,311.$$

$$a_{NaOH} = 0,311 \cdot 10^{-2} = 3,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

21. Să se calculeze concentrația și activitatea unei soluții de clorură de calciu obținută prin dizolvarea a 2,2200 g de clorură de calciu în 100 cm^3 soluție. $M_{CaCl_2} = 111$.

Rezolvare:

$$[CaCl_2] = \frac{2,2200 \cdot 10}{111} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$\mu = \frac{1}{2}(2 \cdot 10^{-1} \cdot 4 + 2 \cdot 10^{-1} \cdot 2) = 6 \cdot 10^{-1}$$

$-\log \gamma_m = 0{,}505 \cdot 2\sqrt{6 \cdot 10^{-1}} = 0{,}782;\ \gamma_m = 0{,}160.$

$a_{CaCl_2} = 2 \cdot 10^{-1} \cdot 0{,}160 = 3{,}20 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1}

$a_{Ca^{2+}} = 3{,}20 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1}; $a_{Cl^-} = 6{,}40 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1}.

b. Probleme și aplicații propuse

1. Cîte grame de acetat de sodiu se dizolvă în 250 cm^3 soluție, pentru ca activitatea soluției să fie $4 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1}?

Se dau: $\gamma_m = 0{,}90$; $M_{CH_3COONa} = 82$.

R. 0,0911 g.

2. O bază slabă (BOH) este disociată în procent de 5%. Care este tăria ionică a soluției la $C_{BOH} = 5 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1}?

R. $2{,}5 \cdot 10^{-3}$

3. Cum se modifică activitatea unei soluții de sulfat de magneziu 10^{-3} m prin dizolvarea a 5 moli azotat de potasiu în 500 cm^3 soluție?

R. $a_1/a_2 = 74$.

4. Să se calculeze tăria ionică a unei soluții de acid sulfuric, obținută prin diluarea la 1 000 cm^3, a 100 cm^3 soluție acid sulfuric 4,90% cu $\rho = 1{,}031$ g/cm^3.

R. $1{,}5 \cdot 10^{-1}$.

5. S-au amestecat 300 cm^3 dintr-o soluție de hidroxid de sodiu $3 \cdot 10^{-1}$ m cu 200 cm^3 dintr-o soluție de hidroxid de potasiu $1{,}5 \cdot 10^{-1}$ m. Care este tăria ionică a soluției?

R. $2{,}4 \cdot 10^{-1}$.

6. Să se calculeze activitatea ionilor dintr-o soluție de triclorură de aluminiu $2 \cdot 10^{-2}$ m.

R. $6 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1}; $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1}.

7. Cum se modifică activitatea ionilor unei soluții de sulfat de zinc 10^{-2} m la adăugarea de clorură de sodiu încît concentrația acesteia să fie 10^{-1} m?

R. 2,25 ori mai mică

8. Factorul de activitate al unei soluții de acid clorhidric ce conține clorură de sodiu în concentrație $2 \cdot 10^{-1}$ m, este 0,27. Care este tăria ionică a soluției de acid clorhidric înainte de adăugarea clorurii de sodiu?

R. 0,116

1.4. pH. CALCULAREA pH-ULUI PENTRU DIVERSE SOLUȚII

pH-ul este definit ca fiind cologaritmul concentrației ionilor de hidrogen.

$pH = -\log [H_3O^+]$.

Pentru simplificare, se va considera ionul de hidrogen nehidratat: $pH = -\log [H^+]$.

Dacă se iau în considerare interacțiile dintre ioni:

$a_H = [H^+]\gamma_H$; $p_aH = -\log a_H = pH - \log\gamma_H$.

Definind în mod analog exponentul ionului hidroxil, rezultă:

$pOH = -\log [HO^-]$; $p_aOH = pOH - \log \gamma_{OH}$

$K_{H_2O} = [H^+][HO^-] = 10^{-14}$; $pH + pOH = 14$.

1.4.1. Soluții de acizi tari și de baze tari monovalente

În cazul soluțiilor de acizi tari monovalenți (HA) și de baze tari monovalente (BOH) se consideră o ionizare totală, iar factorul de activitate tinde către 1 în soluții diluate.

$[H^+] = [HA]$; $pH = -\log [HA]$; $[HO^-] = [BOH]$;

$pOH = -\log [BOH]$.

Pentru soluții concentrate de acizi tari (HA) și de baze tari (BOH), factorul de activitate ia valori mai mici decît 1:

$a_H = [HA]\gamma_m$; $p_aH = -\log [HA] - \log \gamma_m$

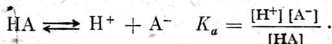
$a_{OH} = [BOH]\gamma_m$; $p_aOH = -\log [BOH] - \log \gamma_m$.

La concentrații mai mici decît 10^{-3} m, se consideră factorul de activitate egal cu unitatea.

Pentru ușurința calculelor și deoarece erorile nu sînt mai mari decît cele cerute într-o analiză, se vor folosi în probleme pH și pOH chiar și pentru concentrații mai mari (10^{-2} m și 10^{-1} m). Pentru calcule riguroase (atunci cînd problema specifică) se vor lua în considerare factorii de activitate.

1.4.2. Soluții de acizi slabi monovalenți și de baze slabe monovalente

Ionizarea acizilor și bazelor slabe are loc după un proces reversibil. Se consideră acidul slab HA.



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}.$$

La stabilirea echilibrului dinamic: $[H^+] = [A^-]$, iar $[HA] = [HA]_0 - [H^+]$ unde: $[HA]_0$ este concentrația inițială a acidului slab, care se va nota C_{HA}.

Se înlocuiește în constanta de aciditate:

$$[H^+]^2 = K_a(C_{HA} - [H^+])$$

$$[H^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a C_{HA}}.$$

Pentru acizii foarte slabi, care au $K_a \leq 10^{-5}$ se pot neglija termenii: $-\frac{K_a}{2}$ și $\frac{K_a^2}{4}$, avînd valori mici și relația capătă o formă mai simplă:

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_{HA}};\ pH = 1/2\ pK_a - 1/2 \log C_{HA}.$$

Raționînd în mod asemănător, pentru o bază slabă BOH, se ajunge la expresia:

$$[HO^-] = -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\frac{K_b^2}{4} + K_b C_{BOH}}.$$

Relația simplificată: $[HO^-] = \sqrt{K_b C_{BOH}}$;

$$pOH = 1/2\ pK_b - 1/2 \log C_{BOH}$$

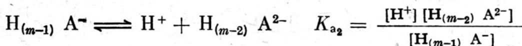
$$pH = 14 - 1/2\ pK_b + 1/2 \log C_{BOH}.$$

1.4.3. Soluții de acizi slabi polivalenți și de baze slabe polivalente

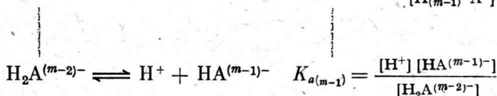
Se consideră acidul slab polivalent $H_m A$ care se va disocia în trepte:



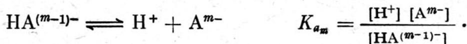
$$H_mA \rightleftharpoons H^+ + H_{(m-1)} A^- \qquad K_{a_1} = \frac{[H^+]\ [H_{(m-1)} A^-]}{[H_mA]}$$



$$H_{(m-1)} A^- \rightleftharpoons H^+ + H_{(m-2)} A^{2-} \qquad K_{a_2} = \frac{[H^+]\ [H_{(m-2)} A^{2-}]}{[H_{(m-1)} A^-]}$$



$$H_2A^{(m-2)-} \rightleftharpoons H^+ + HA^{(m-1)-} \qquad K_{a(m-1)} = \frac{[H^+]\ [HA^{(m-1)-}]}{[H_2A^{(m-2)-}]}$$



$$HA^{(m-1)-} \rightleftharpoons H^+ + A^{m-} \qquad K_{a_m} = \frac{[H^+]\ [A^{m-}]}{[HA^{(m-1)-}]}.$$

Constanta totală de disociere K este produsul constantelor parțiale:

$$K = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \ldots K_{a_i} \ldots K_{a_m}.$$

Deoarece K_{a_1} este mult mai mare decît celelalte constante parțiale de aciditate, pentru calcularea pH-ului în aceste soluții se va lua în con-

siderare numai prima treaptă de disociere a acidului, iar relația de calcul va fi identică cu cea stabilită pentru un acid slab monovalent:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1}\, C_{H_mA}};\ pH = 1/2\ pK_{a_1} - 1/2 \log C_{H_mA}.$$

Pentru bazele slabe polivalente de forma $B(OH)_n$ sînt valabile considerațiile făcute în cazul acizilor slabi polivalenți, rezultînd:

$$[HO^-] = \sqrt{K_{b_1} C_{B(OH)n}};\ pOH = 1/2\ pK_{b_1} - 1/2 \log C_{B(OH)n}$$

$$pH = 14 - 1/2\ pK_{b_1} + 1/2 \log C_{B(OH)n}.$$

1.4.4. Amestecuri de acizi și amestecuri de baze

Amestec de acizi tari. Concentrația ionilor de hidrogen într-o soluție ce conține mai mulți acizi tari măsoară aciditatea totală.

Se consideră acizii: HA_1, HA_2 ..., HA_i

$$[H^+]_t = [H^+]_1 + [H^+]_2 + ... + [H^+]_i.$$

Amestec de baze tari. Pentru o soluție ce conține bazele tari: B_1OH, B_2OH, ..., $B_i(OH)$:

$$[HO^-]_t = [HO^-]_1 + [HO^-]_2 + ... + [HO^-]_i.$$

Acizi tari în amestec cu acizi slabi. Concentrația în ioni de hidrogen va fi dată de concentrația acidului tare, deoarece acidul slab este practic nedisociat în aceste condiții.

Baze tari în amestec cu baze slabe. În prezența unei baze tari, baza slabă poate fi considerată practic nedisociată și concentrația ionilor hidroxil va fi calculată ca și pentru o bază tare.

Acizii slabi în amestec. Dacă se consideră doi acizi slabi HA_1 și HA_2 în concentrații egale, atunci cînd $K_{a_1} > K_{a_2}$, calcularea concentrației ionilor de hidrogen, respectiv a pH-ului se face în felul următor:

$$HA_1 \rightleftharpoons H^+ + A_1^-;\ K_{a_1} = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA_1]};\ [HA_1] = [HA_2] = C$$

$$HA_2 \rightleftharpoons H^+ + A_2^-;\ K_{a_2} = \frac{[H^+]\,[A_2^-]}{[HA_2]}$$

$$[H^+] = [A_1^-] + [A_2^-]$$

$$[H^+] = \frac{K_{a_1}[HA_1]}{[H^+]} + \frac{K_{a_2}[HA_2]}{[H^+]}.$$

Acizii fiind slabi se poate aproxima că la stabilirea echilibrelor de disociere, concentrațiile celor doi acizi sînt egale cu concentrația inițială, notată prin C.

De unde: $[H^+] = \sqrt{(K_{a_1} + K_{a_2})\, C}$; $pH = -1/2 \log (K_{a_1} + K_{a_2}) - - 1/2 \log C$.

Baze slabe în amestec. Pentru un amestec de două baze slabe, $B_1(OH)$ şi $B_2(OH)$ în concentraţii iniţiale egale (C), atunci cînd $K_{b_1} > K_{b_2}$, urmînd acelaşi raţionament ca şi pentru un amestec de acizi slabi, se va obţine:

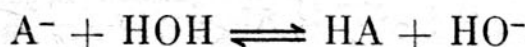
$$[HO^-] = \sqrt{(K_{b_1} + K_{b_2})C}; \; pOH = -1/2 \log (K_{b_1} + K_{b_2}) - 1/2 \log C$$

$$pH = 14 + 1/2 \log (K_{b_1} + K_{b_2}) + 1/2 \log .C.$$

1.4.5. Soluţii de săruri

Săruri ale acizilor tari cu baze tari. Aceste tipuri de săruri nu hidrolizează şi pH-ul soluţiei va fi egal cu pH-ul apei (în soluţii apoase).

Săruri ale acizilor slabi monovalenţi cu baze tari (BA). Aceste săruri dizolvate în apă hidrolizează după următorul proces reversibil:



$$A^- + HOH \rightleftharpoons HA + HO^-$$

$$K_h = \frac{[HA]\,[HO^-]}{[A^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_a},$$

unde:

K_h este constanta de hidroliză;
K_{H_2O} — produsul ionic al apei;
K_a — constanta de disociere a acidului slab.

Soluţia are caracter bazic.

Sarea fiind complet ionizată se poate scrie: $[A^-] = [BA]_0$

De asemenea: $[HA] = [HO^-]$. Se va nota $[BA]_0$ cu C_{BA}

De unde: $[HO^-] = \sqrt{\dfrac{K_{H_2O}\, C_{BA}}{K_a}}$.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}\, K_a}{C_{BA}}}\;; \; pH = 7 + 1/2\, pK_a + 1/2 \log C_{BA}.$$

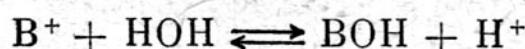
Pentru sărurile puternic hidrolizate ($K_a < 10^{-10}$), presupunerea că $[A^-] \approx C_{BA}$ nu mai este valabilă. În acest caz $[A^-] = C_{BA} - [HO^-]$

$$\frac{[HO^-]^2}{C_{BA} - [HO^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_a}.$$

Rezolvînd şi înlocuind $[HO^-]$ prin $\dfrac{K_{H_2O}}{[H^+]}$ se obţine:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{2C_{BA}} + \sqrt{\frac{K^2_{H_2O}}{4\,C^2_{BA}} + \frac{K_{H_2O} K_a}{C_{BA}}}.$$

Săruri ale bazelor slabe monovalente cu acizi tari (BA). Procesul de hidroliză este:



$$B^+ + HOH \rightleftharpoons BOH + H^+$$

$$K_h = \frac{[BOH]\,[H^+]}{[B^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \text{ sau } \frac{[H^+]^2}{[B^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_b}$$

K_b este constanta de disociere a bazei slabe.

Soluția va avea carcater acid

Se consideră: $[B^+] = [BA]_o = C_{BA}$

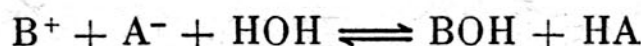
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}\, C_{BA}}{K_b}}\ ;\ pH = 7 - 1/2\ pK_b - 1/2 \log C_{BA}.$$

Pentru sărurile puternic hidrolizate ($K_b < 10^{-10}$):

$$[B^+] = C_{BA} - [H^+]$$

$$\frac{[H^+]^2}{C_{BA} - [H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_b}, \text{ iar } [H^+] = -\frac{K_{H_2O}}{2K_b} + \sqrt{\frac{K^2_{H_2O}}{4K^2_b} + \frac{K_{H_2O}\, C_{BA}}{K_b}}.$$

Săruri ale acizilor slabi monovalenți cu baze slabe monovalente (BA). Hidroliza are loc după următorul echilibru:



$$B^+ + A^- + HOH \rightleftharpoons BOH + HA$$

$$K_h = \frac{[BOH]\,[HA]}{[B^+]\,[A^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_a\, K_b} \text{ sau: } \frac{[HA]^2}{[B^+]\,[A^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_a\, K_b}.$$

Dacă se consideră $[B^+] = [A^-] = [BA]_0 = C_{BA}$, prin înlocuire se obține:

$$\frac{[HA]^2}{C^2_{BA}} = \frac{K_{H_2O}}{K_a\, K_b}.$$

Din: $K_a = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]}$ rezultă: $[HA] = \frac{[H^+]\,[A^-]}{K_a}$

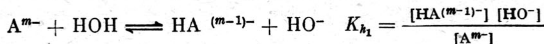
$$\frac{[H^+]^2\,[A^-]^2}{K^2_a\, C^2_{BA}} = \frac{K_{H_2O}}{K_a\, K_b}.$$ Se înlocuiește $[A^-]$ prin C_{BA}

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}\, K_a}{K_b}}\ ;\ pH = 7 + 1/2\ pK_a - 1/2\ pK_b.$$

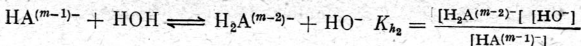
Dacă $K_a = K_b$

$pH = 7$ (soluția are caracter neutru).

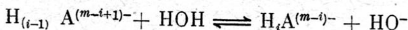
Săruri ale acizilor slabi polivalenți cu baze tari monovalente. Se consideră o sare de forma $B_m A$ care se va hidroliza în trepte:



$$A^{m-} + HOH \rightleftharpoons HA^{(m-1)-} + HO^- \quad K_{h_1} = \frac{[HA^{(m-1)-}]\,[HO^-]}{[A^{m-}]}$$

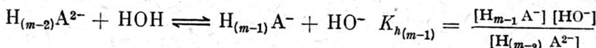


$$HA^{(m-1)-} + HOH \rightleftharpoons H_2A^{(m-2)-} + HO^- \quad K_{h_2} = \frac{[H_2A^{(m-2)-}[\ [HO^-]}{[HA^{(m-1)-}]}$$

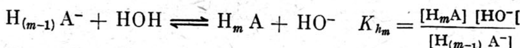


$$H_{(i-1)}\ A^{(m-i+1)-} + HOH \rightleftharpoons H_iA^{(m-i)-} + HO^-$$

$$K_{hi} = \frac{[H_i\ A^{(m-i)-}]\ [HO^-]}{[H_{(i-1)}\ A^{(m-i+1)-}]}$$



$$H_{(m-2)}A^{2-} + HOH \rightleftharpoons H_{(m-1)}A^- + HO^- \quad K_{h(m-1)} = \frac{[H_{m-1}\ A^-]\ [HO^-]}{[H_{(m-2)}\ A^{2-}]}$$



$$H_{(m-1)}\ A^- + HOH \rightleftharpoons H_m\ A + HO^- \quad K_{h_m} = \frac{[H_mA]\ [HO^-[}{[H_{(m-1)}\ A^-]}$$

K_{h_1}; K_{h_2}; ... $K_{h(m-1)}$, K_{h_m} sînt constantele parţiale de hidroliză.

Dacă în expresia constantei K_{h_1} se înmulţeşte şi la numărător şi la numitor cu $[H^+]$, rezultă:

$$\frac{[HA^{(m-1)-}]\ [HO^-]\ [H^+]}{[A^{m-}]\ [H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{a_m}},$$

unde:

K_{a_m} este constanta parţială de aciditate a acidului H_mA pentru ultima treaptă de disociere.

Considerînd: $[HA^{(m-1)-}] = [HO^-]$ şi $[A^{m-}] = [B_mA]_o = C_{B_mA}$ se poate deduce expresia de calcul pentru concentraţia ionilor de hidrogen într-o soluţie a unei săruri neutre provenite prin neutralizarea unui acid polibazic cu o bază tare monoacidă:

$$\frac{[HO^-]^2}{C_{B_mA}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{a_m}}; \ [HO^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}\,C_{B_mA}}{K_{a_m}}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}\,K_{a_m}}{C_{B_mA}}}; \ pH = 7 + 1/2\ pK_{a_m} + 1/2\ \log\ C_{B_mA}.$$

În treptele următoare hidrolizează săruri acide.
În a doua treaptă va hidroliza anionul $HA^{(m-1)-}$

$$K_{h_2} = \frac{[H_2A^{(m-2)-}]\ [HO^-]}{[HA^{(m-1)-}]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{a(m-1)}}.$$

Se înlocuiesc $[H_2A^{(m-2)-}]$ şi $[HA^{(m-1)-}]$ din constantele lor de aciditate:

$$\frac{[H^+]\cdot[HA^{(m-1)-}]\ [HO^-]\cdot K_{a_m}}{[H^+]\ [A^{m-}]\ K_{a(m-1)}} = \frac{K_{H_2O}}{K_{a(m-1)}}.$$

Făcînd simplificări și reordonînd expresia se obține:

$$[HA^{(m-1)-}] \cdot K_{a_m} = [H^+][A^{m-}]$$

Se consideră:

$$[HA^{(m-1)-}] = [B_{(m-1)}HA] = C_{B_mA}$$

iar:

$$[A^{m-}] = [H^+] + [H_2A^{(m-2)-}].$$

Rezultă:

$$C_{B_mA} K_{a_m} = [H^+] \cdot ([H^+] + [H_2A^{(m-2)-}])$$

$$C_{B_mA} \cdot K_{a_m} = [H^+] \cdot \left([H^+] + \frac{[H^+]\ [HA^{(m-1)-}]}{K_{a_{(m-1)}}}\right)$$

$$C_{B_mA} K_{a_m} \cdot K_{a_{(m-1)}} = [H^+]^2 (K_{a_{(m-1)}} + C_{B_mA})$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{C_{B_mA} \cdot K_{a_m} \cdot K_{a_{(m-1)}}}{K_{a_{(m-1)}} + C_{B_mA}}}.$$

Pentru $K_{a_{(m-1)}} \ll C_{B_mA}$, relația devine:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_m} \cdot K_{a_{(m-1)}}};\ pH = 1/2\ pK_{a_m} + 1/2\ pK_{a_{(m-1)}}$$

Raționînd la fel și pentru celelalte trepte de hidroliză, se obțin expresii asemănătoare. Pentru treapta i:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_{(m-i+2)}} \cdot K_{a_{(m-i+1)}}}.$$

Făcînd aceleași considerații pentru calcularea concentrației ionilor de hidrogen în soluții de săruri ale bazelor poliacide cu acizi tari monovalenți (BA_n) se obțin relații asemănătoare:

Treapta 1: $[HO^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} K_{b_n}}{C_{BA\,n}}}$ sau: $[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} C_{BA\,n}}{K_{b_n}}}$.

Treapta i: $[HO^-] = \sqrt{K_{b_{(n-i+2)}} K_{b_{(n-i+1)}}}$

sau: $[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_{b_{(n-i+2)}} K_{b_{(n-i+1)}}}}$.

1.4.6. Soluții tampon

Pentru a regla aciditatea și bazicitatea soluțiilor încît să se mențină în jurul anumitor valori de pH, se utilizează diverse amestecuri de substanțe, denumite amestecuri tampon. Cele mai utilizate amestecuri

tampon sînt cele formate dintr-un acid slab și sarea sa cu o bază tare sau dintr-o bază slabă și sarea sa cu un acid tare. Exemple: (acid acetic + + acetat de sodiu) sau (amoniac + clorură de amoniu).

Concentrația ionilor de hidrogen într-o soluție tampon formată dintr-un acid HA și sarea BA se derivă din constanta de aciditate a acidului slab:

$$K_a = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]}.$$

În soluția tampon: $[A^-] = [BA]_0 + [A^-]_d$ (provenit din disocierea acidului).

$$[BA]_0 = C_{BA} \text{ și } [A]_d = [H^+]$$

iar

$$[HA] = [HA]_0 - [HA]_d \text{ (disociat)}$$

$$[HA]_0 = C_{HA} \text{ și } [HA]_d = [H^+].$$

Înlocuind în constanta K_a, se obține:

$$K_a = \frac{[H^+]\,(C_{BA} + [H^+])}{C_{HA} - [H^+]}$$

$$[H^+] = \frac{C_{BA} + K_a}{2} + \sqrt{\frac{(C_{BA} + K_a)^2}{4} + K_a C_{HA}}.$$

Pentru un acid foarte slab sau pentru o concentrație a sării foarte mare în comparație cu concentrația acidului se poate considera:

$$[HA] = C_{HA} \text{ și } [A^-] = C_{BA}.$$

Făcînd aceste aproximări se obține o relație foarte simplă care exprimă concentrația ionilor de hidrogen în asemenea cazuri:

$$[H^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{BA}}\ ;\ pH = pK_a - \log C_{HA} + \log C_{BA}.$$

Pentru soluții tampon formate dintr-o bază slabă BOH și sarea sa BA, se obține o expresie asemănătoare pentru calcularea concentrației ionilor hidroxil:

$$[HO^-] = K_b \frac{C_{BOH}}{C_{BA}} \text{ sau: } [H^+] = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \cdot \frac{C_{BA}}{C_{BOH}}$$

$$pH = 14 - pK_b - \log C_{BA} + \log C_{BOH}.$$

Capacitatea de tamponare I a unei soluții tampon este dată de concentrația bazei tari C_B sau acidului tare C_A necesară pentru a face să varieze pH-ul soluției cu o unitate:

$$I = \frac{\Delta C_B}{\Delta(pH)} \text{ sau: } I = \frac{\Delta C_A}{\Delta(pH)}.$$

Capacitatea de tamponare este maximă cînd: $\frac{C_{HA}}{C_{BA}} = 1$ şi respectiv $\frac{C_{BOH}}{C_{BA}} = 1$.

Limitele extreme în care poate să se efectueze acţiunea de tamponare a amestecurilor de acizi şi baze conjugate sînt aproximativ: $pH = pK_a \pm 2$, adică în soluţii unde raportul concentraţiilor bază/acid variază de la 100/1 pînă pînă la 1/100.

Limitele practice sînt totuşi cuprinse între raporturile 10/1 şi 1/10 şi intervalul de pH util al soluţiei tampon este: $pH = pK_a \pm 1$.

a. Probleme şi aplicaţii rezolvate

1. Să se calculeze pH-ul soluţiilor ce rezultă prin amestecarea de volume egale din următoarele soluţii:

Soluţie cu $pH = 2{,}10$ + soluţie cu $pH = 5{,}40$

Soluţie cu $pH = 1{,}70$ + soluţie cu $pH = 13$.

Rezolvare:

$pH = 2{,}10;\ [H^+] = 10^{-2{,}10} = 8 \cdot 10^{-3};\ pH = 5{,}40;\ [H^+] = 10^{-5{,}40} = 4 \cdot 10^{-6}$

$$[H^+] = \frac{8 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 10^{-6}}{2} = 4\,002 \cdot 10^{-6} = 4{,}002 \cdot 10^{-3};$$

$pH = 3 - \log 4 = 2{,}40$

$pH = 1{,}70;\ [H^+] = 10^{-1{,}70} = 2 \cdot 10^{-2};\ pH = 13;\ [H^+] = 10^{-13}$

sau:

$[HO^-] = 10^{-1}$

$$[HO^-] = \frac{10^{-1} - 2 \cdot 10^{-2}}{2} = 4 \cdot 10^{-2};\ \text{din: } [H^+][HO^-] = 10^{-14}$$

rezultă:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-2}} = 2{,}5 \cdot 10^{-13};\quad pH = 13 - \log 2{,}5 = 12{,}60.$$

2. Să se calculeze pH-ul şi p_aH-ul pentru două soluţii de acid clorhidric ce au concentraţiile: $5 \cdot 10^{-2}$ şi 10^{-4} m şi să se calculeze eroarea procentuală pentru aproximarea $[H^+] = [HCl]$

Rezolvare:

$[HCl] = 5 \cdot 10^{-2};\ \gamma_m = 0{,}87;\ pH = -\log 5 \cdot 10^{-2} = 1{,}30;$

$$p_aH = 1{,}30 - \log 0{,}87 = 1{,}36;\quad e_r = 100\frac{6 \cdot 10^{-2}}{1{,}36} = 4{,}41\%$$

$[HCl] = 10^{-4};\ \gamma_m = 1;\ pH = 4;\ p_a H = 4;\ e_r = 0{,}00\%.$

3. Să se calculeze volumul dintr-o soluție de acid clorhidric 10^{-1} m ce trebuie să se adauge la 200 cm³ apă pentru a schimba *p*H-ul de la 6,00 la 3,30.

Rezolvare:

$pH = 6{,}00,\ [H^+] = 10^{-6};\ pH = 3{,}30,\ [H^+] = 10^{-3{,}30} = 5 \cdot 10^{-4}$

$\frac{200 \cdot 10^{-6} + v \cdot 10^{-1}}{200 + v} = 5 \cdot 10^{-4};\ v = 1{,}003\ cm^3\ HCl.$

4. Cîți cm³ dintr-o soluție de acid azotic cu $pH = 0{,}70$ și dintr-o soluție de hidroxid de potasiu cu $pH = 13{,}00$ trebuie să se amestece pentru a se obține 100 cm³ soluție cu $pH = 1{,}40$?

$pH = 0{,}70,\ [H^+] = 10^{-0{,}70} = 2 \cdot 10^{-1};\ pH = 13{,}00,$

$[H^+] = 10^{-13},\ [HO^-] = 10^{-1}$

$pH = 1{,}40,\ [H^+] = 10^{-1{,}40} = 4 \cdot 10^{-2}.$

Se notează: v_1 = volumul de soluție acid azotic;
v_2 = volumul de soluție hidroxid de potasiu;

$\begin{cases} v_1 + v_2 = 100 \\ 2 \cdot 10^{-1}\ v_1 - 10^{-1}\ v_2 = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 100 \end{cases}$ $\quad v_1 = 46{,}67\ cm^3$, $\ v_2 = 53{,}33\ cm^3.$

5. Să se calculeze: a) *p*H-ul și b) p_a H-ul unei soluții de hidroxid de sodiu obținută prin dizolvarea a 0,2000 g hidroxid de sodiu în 250 cm³ soluție. Se dă: $M_{NaOH} = 40$.

Rezolvare:

$[NaOH] = \frac{0{,}2000 \cdot 1\,000}{250 \cdot 40} = 2 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$

a) $[HO^-] = [NaOH] = 2 \cdot 10^{-2};\ p\,OH = 1{,}70;$

$pH = 14 - 1{,}70 = 12{,}30$

b) $\mu = \frac{1}{2}(2 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-2}) = 2 \cdot 10^{-2};$

$-\log \gamma_m = 0{,}505\ \sqrt{2 \cdot 10^{-2}} = 0{,}071$

$\gamma_m = 10^{-0{,}071} = 10^{-1} \cdot 10^{0{,}929} = 0{,}85$

$a_{OH} = 2 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}85 = 1{,}70 \cdot 10^{-2};\ p_a\,OH = 1{,}77;\ p_a\,H = 12{,}23.$

6. Să se determine concentrația molară a unei soluții de acid sulfuric ce are p_aH-ul 2,70, iar $\mu = 0{,}0049$.

Rezolvare:

$p_aH = 2{,}70;\ a_H = 10^{-2{,}70} = 2 \cdot 10^{-3}$

$-\log \gamma_m = 0{,}505 \cdot 2\ \sqrt{49 \cdot 10^{-4}} = 7{,}07 \cdot 10^{-2};\ \gamma_m = 10^{-0{,}07}$
$= 10^{-1} \cdot 10^{0{,}93} = 0{,}85.$

$$[H^+] = \frac{a_H}{\gamma_m} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{0,85} = 2,35 \cdot 10^{-3}$$

$$[H_2SO_4] = \frac{1}{2}[H^+] = \frac{2,35}{2} \cdot 10^{-3} = 1,18 \cdot 10^{-3}.$$

7. Să se calculeze pH-ul unei soluții de acid acetic $2 \cdot 10^{-2}$ m ce are procentul de ionizare 3,10%.

Rezolvare:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \qquad K_a = \frac{[H^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

$$K_a = \frac{(3,10 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{1 - 3,10 \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-5}$$

$$[H^+] = \sqrt{2 \cdot 10^{-2} \cdot 2 \cdot 10^{-5}} = 6,32 \cdot 10^{-4}; \; pH = 4 - \log 6,32 = 3,20$$

8. a) Cîți cm³ dintr-o soluție de acid sulfuric 3 m sînt necesari pentru a prepara 1 500 cm³ soluție de acid sulfuric cu pH = 2,40? b) Dacă s-ar fi folosit în acest scop acidul formic, cîte grame de acid formic ar fi fost necesare? c) Ce devine pH-ul soluției de acid sulfuric la adăugarea de 450 cm³ dintr-o soluție de hidroxid de sodiu $2 \cdot 10^{-2}$ m?
Se dau: $K_{a(HCOOH)} = 2 \cdot 10^{-4}$; $M_{HCOOH} = 46$.

Rezolvare:

$$pH = 2,40; \; [H^+] = 10^{-2,40} = 4 \cdot 10^{-3}$$

a) $\frac{49 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \cdot 1\,500}{1\,000} = 0,2940 \text{ g } H_2SO_4; \; \frac{0,2940 \cdot 1\,000}{3 \cdot 98} = 1 \text{ cm}^3 \; H_2SO_4$

b) $HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^- \quad K_a = 2 \cdot 10^{-4} = \frac{[H^+]\,[HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{(10^{-2,40})^2}{[HCOOH]}$

$$[HCOOH] = \frac{10^{-4,80}}{2 \cdot 10^{-4}} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}; \; \frac{8 \cdot 10^{-2} \cdot 46 \cdot 1\,500}{1\,000} = 5,5200 \text{ g HCOOH}$$

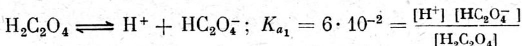
c) $[HO^-] = \frac{450 \cdot 2 \cdot 10^{-2} - 1\,500 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{1\,950} = 1,54 \cdot 10^{-3}$

$$pOH = -\log 1,54 \cdot 10^{-3} = 2,81; \; pH = 14 - 2,81 = 11,19.$$

9. Se dizolvă 2,5200 g acid oxalic în 250 cm³ soluție. Care este pH-ul soluției? Se dau: $K_{a_1} = 6 \cdot 10^{-2}$; $K_{a_2} = 6,5 \cdot 10^{-5}$; $M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 126$

Rezolvare:

Se ia în considerare prima treaptă de disociere



$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-;\ K_{a_1} = 6 \cdot 10^{-2} = \frac{[H^+]\ [HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{2{,}5200 \cdot 4}{126} = 8 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$[H^+] = \sqrt{8 \cdot 10^{-2} \cdot 6 \cdot 10^{-2}} = 6{,}93 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1};\ pH = 1{,}16$$

10. Se prepară o soluție tampon prin dizolvarea a 6,000 0 g de acid acetic și 16,4000 g de acetat de sodiu într-un litru de soluție. a) Să se calculeze pH-ul soluției . b) La 10 cm³ din soluția tampon se adaugă 0,0200 g hidroxid de sodiu. Să se calculeze pH-ul soluției rezultate. c) La alți 10 cm³ din soluția tampon se adaugă 0,0365 g de acid clorhidric. Care este pH-ul soluției obținute? Se dau: $K_{a(CH_3COOH)} = 2 \cdot 10^{-5}$; $M_{CH_3COOH} = 60$; $M_{CH_3COONa} = 82$; $M_{NaOH} = 40$; $M_{HCl} = 36{,}5$.

Rezolvare:

$$[CH_3COOH] = \frac{6{,}0000}{60} = 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1};$$

$$[CH_3COONa] = \frac{16{,}4000}{82} = 2 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1}$$

a) $$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]} = 2 \cdot 10^{-5} \frac{10^{-1}}{2 \cdot 10^{-1}} = 10^{-5};\ pH = 5.$$

b) $$[NaOH] = \frac{0{,}0200 \cdot 100}{40} = 5 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1};$$

$$[CH_3COOH] = 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-2} = 5 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1};$$

$$[CH_3COONa] = 2 \cdot 10^{-1} + 5 \cdot 10^{-2} = 2{,}5 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$[H^+] = 2 \cdot 10^{-5} \frac{5 \cdot 10^{-2}}{2{,}5 \cdot 10^{-1}} = 4 \cdot 10^{-6};\ pH = 6 - \log 4 = 5{,}40$$

c) $$[HCl] = \frac{0{,}0365 \cdot 100}{36{,}5} = 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$[CH_3COOH] = 10^{-1} + 10^{-1} = 2 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1};$$

$$[CH_3COONa] = 2 \cdot 10^{-1} - 10^{-1} = 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$[H^+] = 2 \cdot 10^{-5} \frac{2 \cdot 10^{-1}}{10^{-1}} = 4 \cdot 10^{-5};\ pH = 5 - \log 4 = 4{,}40.$$

11. Produsul ionic al apei la 22°C este 10^{-14}, iar la 100°C este $73 \cdot 10^{-14}$ a) Să se calculeze pH-ul apei în ambele cazuri. b) Ce eroare se face dacă măsurînd pH-ul la 100°C se consideră produsul ionic al apei egal cu 10^{-14}?

Rezolvare:

a) $K_{H_2O} = [H^+][HO^-] = 10^{-14}$ (la 22°C); $[H^+] = [HO^-] = 10^{-7}$; $pH = 7$

$K_{H_2O} = [H^+][HO^-] = 73 \cdot 10^{-14}$ (la 100°C); $[H^+] = [HO^-] =$
$= 8{,}54 \cdot 10^{-7}$; $pH = 6{,}07$

b) $e_r = 100 \dfrac{7 - 6{,}07}{6{,}07} = 15{,}32\%$.

12. Cîte grame de acetat de sodiu trebuie să se adauge la 100 cm³ soluție de acid acetic $2 \cdot 10^{-1}$ m pentru ca pH-ul soluției să fie 5,30? Se dau: $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$; $M_{CH_3COONa} = 82$.

Rezolvare:

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]}; \quad 10^{-5{,}30} = 2 \cdot 10^{-5} \frac{2 \cdot 10^{-1}}{[CH_3COONa]}$$

$$[CH_3COONa] = 4 \cdot 10^{-0{,}70} = 8 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$\frac{82 \cdot 8 \cdot 10^{-1}}{10} = 6{,}5600 \text{ g } CH_3COONa.$$

13. Se dizolvă 1,7000 g amoniac la 200cm³ soluție. Cîte grame de clorură de amoniu trebuie să se adauge încît pH-ul soluției să fie 9,00? Se dau: $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$; $M_{NH_3} = 17$; $M_{NH_4Cl} = 53{,}5$.

Rezolvare:

$$[NH_3] = \frac{1{,}7000 \cdot 1\,000}{200 \cdot 17} = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \cdot \frac{[NH_4Cl]}{[NH_3]}; \quad 10^{-9} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{[NH_4Cl]}{5 \cdot 10^{-1}}$$

$$[NH_4Cl] = 1 \text{ mol} \cdot l^{-1}; \quad \frac{53{,}5 \cdot 200}{1\,000} = 10{,}7000 \text{ g } NH_4Cl.$$

14. Se amestecă 20 cm³ dintr-o soluție de acid sulfuric $2 \cdot 10^{-1}$ n cu 12 cm³ dintr-o soluție de hidroxid de sodiu $5 \cdot 10^{-1}$ n, la care se mai dizolvă și 0,8560 g de clorură de amoniu. Ce pH are soluția? Se dau: $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$, $M_{NH_4Cl} = 53{,}5$.

Rezolvare:

$$[NaOH]_{exces} = \frac{12 \cdot 5 \cdot 10^{-1} - 20 \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{32} = 6{,}25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$[NH_4Cl] = \frac{0{,}8560 \cdot 1\,000}{32 \cdot 53{,}5} = 5 \cdot 10^{-1}$$



$$NH_4Cl + NaOH = NH_3 + NaCl + H_2O$$

$[NH_3] = [NaOH] = 6{,}25 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$

$[NH_4Cl] = 5 \cdot 10^{-1} - 6{,}25 \cdot 10^{-2} = 4{,}375 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1}$

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \cdot \frac{[NH_4Cl]}{[NH_3]} = \frac{10^{-14} \cdot 4{,}375 \cdot 10^{-1}}{2 \cdot 10^{-5} \cdot 6{,}25 \cdot 10^{-2}} = 3{,}5 \cdot 10^{-9};\ pH = 8{,}46.$$

15. Cîţi cm^3 dintr-o soluţie de acetat de sodiu 4n trebuie să se adauge la 100 cm^3 dintr-o soluţie de acid acetic $5 \cdot 10^{-1}$ m pentru a se obţine o soluţie cu $pH = 4{,}70$? Se dă: $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare:

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]};\quad [CH_3COOH] = \frac{5 \cdot 10^{-1} \cdot 100}{100 + v};$$

$$[CH_3COONa] = \frac{4 \cdot v}{100 + v}$$

$$10^{-4{,}70} = 2 \cdot 10^{-5} \frac{(100 + v)\ 50}{4v(100 + v)};\ 2 \cdot 10^{-5} = \frac{10^{-3}}{4v};\ v = 12{,}50\ cm^3.$$

16. pH-ul unei soluţii de clorură de amoniu este 6,00. Care este concentraţia soluţiei? Se dă: $K_{b(NH_3)} = 2 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot [NH_4Cl]}{K_b}};\ 10^{-12} = \frac{10^{-14} \cdot [NH_4Cl]}{2 \cdot 10^{-5}};$$

$[NH_4Cl] = 2 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$.

17. pH-ul unei soluţii de sare NaA (sarea de sodiu a acidului slab HA) 10^{-1} m este 10,00. Să se calculeze procentul de ionizare al acidului într-o soluţie 10^{-1} m.

Rezolvare:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{[NaA]}};\ 10^{-20} = \frac{10^{-14} \cdot K_a}{10^{-1}};\ K_a = 10^{-7}$$

$$K_a = \alpha^2\ C_{HA};\ \alpha^2 = \frac{10^{-7}}{10^{-1}} = 10^{-6};\ \alpha = 10^{-3};\ \alpha\% = 10^{-1}.$$

18. pH-ul unei soluţii de sulfură de sodiu este 10,10. Ce cantitate de sulfură s-a dizolvat în 50 cm^3 soluţie? Se dau:

$K_{a_1(H_2S)} = 10^{-7};\ K_{a_2(H_2S)} = 10^{-15};\ M_{Na_2S} = 78.$

Rezolvare:

$$Na_2S + 2H_2O \rightleftharpoons H_2S + 2NaOH;\ K_h = \frac{[H_2S]\ [HO^-]^2}{[Na_2S]} = \frac{K^2_{H_2O}}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$

$$[H_2S] = \frac{1}{2}[HO^-];\ \frac{[HO^-]^3}{2[Na_2S]} = \frac{10^{-28}}{10^{-22}} = 10^{-6}$$

$pH = 10,10$; $pOH = 3,90$; $[HO^-] = 10^{-3,90}$

$$[Na_2S] = \frac{10^{-11,70}}{2 \cdot 10^{-6}} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot l^{-1}; \quad \frac{78 \cdot 10^{-6} \cdot 50}{1\,000} = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ g } Na_2S$$

19. Cîte grame de acetat de sodiu trebuie să se adauge la 500 cm^3 dintr-o soluție de acid acetic $2 \cdot 10^{-1}$ m, încît pH-ul soluției să fie 5,10? Se dau: $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$; $M_{CH_3COONa} = 82$.

Rezolvare:

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]}; \quad 10^{-5,10} = 2 \cdot 10^{-5} \frac{2 \cdot 10^{-1}}{[CH_3COONa]};$$

$[CH_3COONa] = 5 \cdot 10^{-1}$ mol $\cdot$ l^{-1}

$$\frac{82 \cdot 5 \cdot 10^{-1} \cdot 500}{1\,000} = 20,5000 \text{ g } CH_3COONa.$$

20. Se dizolvă, 0,005456 g clorură de zinc în 100 cm^3 soluție. a) Să se calculeze procentul de hidroliză. b) Care este pH-ul soluției? Se dau: $M_{ZnCl_2} = 136,3$; $K_{b_1(Zn(OH)_2)} = 4,4 \cdot 10^{-5}$; $K_{b_2\ (Zn(OH)_2)} = 1,5 \cdot 10^{-9}$.

Rezolvare:

a) Se notează: K_h = constanta totală de hidroliză;

h = gradul de hidroliză.

$$ZnCl_2 + 2HOH \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2HCl; \quad K_h = \frac{4h^3C^3}{(1-h)C} = \frac{K^2_{H_2O}}{K_{b_1} \cdot K_{b_2}}$$

$(1-h)C$ $\qquad$ hC $\qquad$ 2hC

$$h \ll 1;\ 1 - h = 1;\ h^3 = \frac{K^2_{H_2O}}{4C^2K_{b_1} \cdot K_{b_2}};\ C = [ZnCl_2] = \frac{0,05456}{136,3} =$$

$= 4 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l^{-1}

$$h^3 = \frac{10^{-28}}{64 \cdot 10^{-8} \cdot 4,4 \cdot 10^{-5} \cdot 1,5 \cdot 10^{-9}} = 2,37 \cdot 10^{-9};\ h = 1,34 \cdot 10^{-3};$$

$h\% = 1,34 \cdot 10^{-1}$

b) $Zn^{2+} + 2\ HOH \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2H^+$;

$$K_h = \frac{[H^+]^2\ [Zn(OH)_2]}{[Zn^{2+}]} = \frac{K^2_{H_2O}}{K_{b_1} \cdot K_{b_2}}.$$

Ținînd seamă de faptul că: $[Zn(OH)_2)] = \frac{1}{2}[H^+]$, se înlocuiesc datele:

$$\frac{[H^+]^2\ [H^+]}{2[Zn^{2+}]} = \frac{K^2_{H_2O}}{K_{b_1} \cdot K_{b_2}} \text{ rezultă: } [H^+]^3 = \frac{2 \cdot 4 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-28}}{6,6 \cdot 10^{-14}} =$$

$$= \frac{8}{6,6} \cdot 10^{-18} = 1,21 \cdot 10^{-18}$$

$[H^+] = \sqrt[3]{1{,}21 \cdot 10^{-18}} = 1{,}07 \cdot 10^{-6}$;

$pH = 6 - \log 1{,}07 = 6 - 0{,}03 = 5{,}97$.

21. Se prepară o soluție tampon cu pH 5,70. Pentru obținerea acestei soluții se utilizează separat trei acizi slabi monobazici (HA_1, HA_2 și HA_3) și sărurile lor cu o bază tare.

a) Să se calculeze valoarea raportului (concentrație acid/concentrație sare) pentru fiecare caz în parte.

b) Dacă se consideră concentrația componentului existent în cantitate mai mare egală cu $2 \cdot 10^{-1}$ m, să se calculeze ce devine pH-ul la adăugarea de 40 mmoli de ioni hidroxil și respectiv 40 mmoli de ioni hidrogen la 100 cm³ din fiecare soluție tampon.

Se dau: $K_{a_1} = 5 \cdot 10^{-6}$; $K_{a_2} = 2 \cdot 10^{-5}$ și $K_{a_3} = 10^{-6}$

Rezolvare:

a) Pentru un amestec tampon: $[H^+] = K_a \dfrac{[HA]}{[A^-]}$

$$10^{-5{,}70} = 5 \cdot 10^{-6} \frac{[HA_1]}{[A_1^-]}; \quad \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} = \frac{10^{-5{,}70}}{5 \cdot 10^{-6}} = 4 \cdot 10^{-1}$$

$$10^{-5{,}70} = 2 \cdot 10^{-5} \frac{[HA_2]}{[A_2^-]}; \quad \frac{[HA_2]}{[A_2^-]} = \frac{10^{-5{,}70}}{2 \cdot 10^{-5}} = 10^{-1}$$

$$10^{-5{,}70} = 1 \cdot 10^{-6} \frac{[HA_3]}{[A_3^-]}; \quad \frac{[HA_3]}{[A_3^-]} = \frac{10^{-5{,}70}}{10^{-6}} = 2$$

b) $[H^+] = 5 \cdot 10^{-6} \dfrac{[HA_1]}{[A_1^-]}$; se consideră: $[A_1^-] = 2 \cdot 10^{-1}$m

$[HA_1] = 2 \cdot 10^{-1} \cdot 4 \cdot 10^{-1}\,m = 8 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot l^{-1}$.

Se adaugă 40 mmoli de ioni hidroxil; $HO^- + HA = H_2O + A^-$

$[HA_1]_{existent} = 8 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot l^{-1}$; $[HO^-] = 4 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot l^{-1}$;

$[HA_1]_{exces} = 8 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-2} = 4 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot l^{-1}$

$[A_1^-] = 2 \cdot 10^{-1} + 4 \cdot 10^{-2} = 2{,}40 \cdot 10^{-1}$ $mol \cdot l^{-1}$

$[H^+] = 5 \cdot 10^{-6} \dfrac{4 \cdot 10^{-2}}{2{,}40 \cdot 10^{-1}} = \dfrac{5}{6} \cdot 10^{-6}$; $pH = 6 - \log 5 + \log 6 = 6{,}08$

$[A_2^-] = 2 \cdot 10^{-1}$; $[HA_2]_{existent} = 2 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-1} = 2 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot l^{-1}$;

$[HO^-] = 4 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot l^{-1}$

$[HO^-]_{exces} = 4 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot l^{-1}$; $pOH = 1{,}70$;

$pH = 12{,}30$

$[HA_3] = 2 \cdot 10^{-1}$; $[A_3^-] = \frac{2 \cdot 10^{-1}}{2} = 10^{-1}$ mol·l^{-1}; $[HO^-] =$ $= 4 \cdot 10^{-2}$ mol·l^{-1}

$[HA_3] = 2 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-2} = 1{,}60 \cdot 10^{-1}$ mol·l^{-1}; $[A_3^-] = 10^{-1} +$ $+ 4 \cdot 10^{-2} = 1{,}40 \cdot 10^{-1}$ mol·l^{-1}

$[H^+] = 10^{-6} \frac{1{,}60 \cdot 10^{-1}}{1{,}40 \cdot 10^{-1}}$; $pH = 5{,}94$.

Se adaugă 40 mmoli de ioni de hidrogen: $H^+ + A^- \rightleftharpoons HA$

$[HA_1] = 8 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 10^{-2} = 1{,}20 \cdot 10^{-1}$; $[A_1^-] =$ $= 2 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 20^{-2} = 1{,}60 \cdot 10^{-1}$

$[H^+] = 5 \cdot 10^{-6} \frac{1{,}20 \cdot 10^{-1}}{1{,}60 \cdot 10^{-1}}$; $pH = 5{,}43$

$[HA_2] = 2 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 10^{-2} = 6 \cdot 10^{-2}$; $[A_2^-] = 2 \cdot 10^{-1} - 4 \cdot 10^{-2} =$ $= 1{,}60 \cdot 10^{-1}$

$[H^+] = 2 \cdot 10^{-5} \frac{6 \cdot 10^{-2}}{1{,}60 \cdot 10^{-1}}$; $pH = 5{,}12$

$[HA_3] = 2 \cdot 10^{-1} + 4 \cdot 10^{-2} = 2{,}40 \cdot 10^{-1}$; $[A_3^-] = 10^{-1} -$ $- 4 \cdot 10^{-2} = 6 \cdot 10^{-2}$

$[H^+] = 10^{-6} \frac{2{,}40 \cdot 10^{-1}}{6 \cdot 10^{-2}}$; $pH = 5{,}40$.

22. Se cere să se prepare 200 cm^3 soluție tampon cu pH egal cu 5,00 Pentru aceasta pot fi întrebuințați acidul acetic, acidul benzoic sau acidul formic și sărurile lor alcaline.

a) Care dintre acești acizi va conduce la tamponul dorit, cu eficiență maximă de tamponare.

b) Ce raport, concentrație acid/concentrație sare, se va utiliza?

c) Dacă se cere ca variația de pH a soluției tampon să nu fie mai mare de 0,10 unități la adăugarea de 2 mmoli dintr-o bază tare sau dintr-un acid tare, ce concentrație minimă de acid și de sare se va utiliza?

Se dau: $K_{a(CH_3COOH)} = 2 \cdot 10^{-5}$; $K_{a(C_6H_5COOH)} = 6{,}60 \cdot 10^{-5}$; $K_{a HCOOH)} = 2 \cdot 10^{-4}$.

Rezolvare:

a) Capacitatea maximă de tamponare se realizează la raportul [acid]/[sare] egal cu unitatea.

$pK_{a(CH_3COOH)} = 4{,}70$; $pK_{a(C_6H_5COOH)} = 4{,}18$; $pK_{a(HCOOH)} = 3{,}70$.

Acidul acetic are valoarea pK_a apropiată de pH-ul cerut. Pentru prepararea soluției tampon se vor folosi acidul acetic și acetatul de sodiu

b) $[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]}$; $10^{-5} = 2 \cdot 10^{-5} \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]}$;

$$\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]} = \frac{1}{2}$$

c) Se adaugă 2 mmoli bază tare la 200 cm³ soluție tampon

$$[HO^-] = \frac{2}{200} = 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}.$$

Se notează concentrația inițială a acidului acetic cu x. Din raportul concentrație acid/concentrație sare = 1/2, rezultă că: $[CH_3COONa] = 2x$
La adăugarea de bază tare:

$$[CH_3COOH] = x - 10^{-2};\ [CH_3COONa] = 2x + 10^{-2}.$$

Se consideră variația de pH de 0,10 unități, deci: $p\text{H} = 5{,}10$

$$10^{-5,10} = 2 \cdot 10^{-5} \frac{x - 10^{-2}}{2x + 10^{-2}};\quad 4 \cdot 10^{-1} = \frac{x - 10^{-2}}{2x + 10^{-2}};\quad x = 7 \cdot 10^{-2}$$

$$[CH_3COOH] = 7 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1};\quad [CH_3COONa] = 1{,}40 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1}$$

Se adaugă 2 mmoli acid tare la 200 cm³ soluție tampon;

$$[H^+] = \frac{2}{200} = 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$[CH_3COOH] = x + 10^{-2};\quad [CH_3COONa] = 2x - 10^{-2};\quad p\text{H} = 4{,}90$$

$$10^{-4,90} = 2 \cdot 10^{-5} \frac{x + 10^{-2}}{2x - 10^{-2}};\quad 0{,}630 = \frac{x + 10^{-2}}{2x - 10^{-2}};\quad x = 6{,}30 \cdot 10^{-2}$$

$$[CH_3COOH] = 6{,}30 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1};\ [CH_3COONa] = 1{,}26 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1}.$$

23. a) Cum se modifică pH-ul a 100 cm³ de apă distilată la adăugarea de 0,10 cm³ acid clorhidric 10^{-1} m?

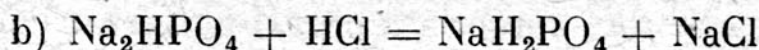
b) Dar cînd se adaugă aceeași cantitate de acid clorhidric la 100 cm³ soluție ce conține fosfat monosodic și fosfat disodic de concentrație 10^{-1} m fiecare? Se dă $K_{a_2} = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$.

Rezolvare:

a) Se consideră acidul clorhidric practic total disociat

$$[H^+] = [HCl] = \frac{10^{-1} \cdot 0{,}10}{100{,}10} = 9{,}99 \cdot 10^{-5};\quad p\text{H} = 4{,}00$$

pH-ul variază de la 7,00 la 4,00 (cu 3 unități pH)


b) $Na_2HPO_4 + HCl = NaH_2PO_4 + NaCl$

$$[H^+] = K_{a_2} \frac{[NaH_2PO_4]}{[Na_2HPO_4]} = 6{,}23 \cdot 10^{-8} \frac{10^{-1} + 10^{-4}}{10^{-1} - 10^{-4}} = 6{,}231 \cdot 10^{-8}$$

$pH = 7{,}20.$

Datorită acțiunii de tamponare a amestecului de fosfați, pH-ul variază numai cu 0,20 unități pH.

24. Se adaugă 10 cm³ dintr-o soluție de hidroxid de sodiu 10^{-1} n la 90 cm³ soluție de acid acetic, obținîndu-se o soluție cu pH 4,22.

a) Care sînt concentrațiile molare ale componenților soluției?

b) Ce molaritate a avut soluția de acid acetic?

Se dă: $K_{a(CH_3COOH)} = 2 \cdot 10^{-5}$

Rezolvare:

a) $$[CH_3COONa] = [NaOH] = \frac{10^{-1} \cdot 10}{100} = 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]}; \quad 10^{-4{,}22} = 2 \cdot 10^{-5} \frac{[CH_3COOH]}{10^{-2}};$$

$$[CH_3COOH] = 3{,}015 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$$

b) $$[CH_3COOH]_0 = [CH_3COOH]_{tampon} + [CH_3COONa]_{tampon} =$$
$$= 3{,}015 \cdot 10^{-2} + 10^{-2} = 4{,}015 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$$

Se face corecția de volum

$$[CH_3COOH]_0 = \frac{4{,}015 \cdot 10^{-2} \cdot 100}{90} = 4{,}46 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}.$$

24. Un acid HA are masa moleculară 122. Se dizolvă 3,0000 g din acest acid în 400 cm³ soluție, obținîndu-se o soluție cu pH = 2,70. Să se calculeze constanta de disociere a acidului.

Rezolvare:

$$[HA] = \frac{3{,}000 \cdot 1\,000}{400 \cdot 122} = 6{,}15 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$K_a = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{[HA]} = \frac{10^{-5{,}40}}{6{,}15 \cdot 10^{-2}} = \frac{4 \cdot 10^{-6}}{6{,}15 \cdot 10^{-2}} = 6{,}50 \cdot 10^{-5}.$$

25. O bază BOH disociază 0,50% într-o soluție $2 \cdot 10^{-2}$ m.

a) Să se calculeze procentul de ionizare într-o soluție $5 \cdot 10^{-2}$ m;

b) La ce concentrație, disocierea va fi de 1,00%?

Rezolvare:

a) $$BOH \rightleftharpoons B^+ + HO^-; \quad K_b = \frac{[B^+]\,[HO^-]}{[BOH]} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

$C(1 - \alpha) \qquad C\alpha \qquad C\alpha$

$$\alpha\% = 0{,}50; \quad \alpha = 5\cdot 10^{-3}$$

$$K_b = \frac{2\cdot 10^{-2}\cdot 25\cdot 10^{-6}}{1 - 5\cdot 10^{-3}} = 5{,}03\cdot 10^{-7}$$

$$5{,}03\cdot 10^{-7} = \frac{5\cdot 10^{-2}\cdot \alpha^2}{1-\alpha}$$; Se aproximează $5{,}03 \approx 5{,}00$

$$\alpha^2 + 10^{-5}\alpha - 10^{-5} = 0; \quad \alpha = -\frac{10^{-5}}{2} + \sqrt{\frac{10^{-10}}{4} + 10^{-5}}.$$

Se neglijează $\frac{10^{-10}}{4}$ față de 10^{-5}

$$\alpha = -\frac{10^{-5}}{2} + 3{,}16\cdot 10^{-3} \approx 3{,}16\cdot 10^{-3}; \quad \alpha\% = 3{,}16\cdot 10^{-1}$$

b) $\alpha\% = 1{,}00; \quad \alpha = 1\cdot 10^{-2}$

$$5\cdot 10^{-7} = \frac{C\cdot 10^{-4}}{1-10^{-2}}; \quad C = \frac{4{,}95\cdot 10^{-7}}{10^{-4}} = 4{,}95\cdot 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}.$$

26. Baza slabă BOH are constanta de disociere (K_b) egală cu 10^{-6}. Se prepară o soluție de sare BCl unde procentul de hidroliză al ionului B^+ este egal cu procentul de disociere al bazei BOH într-o soluție $2\cdot 10^{-1}$ m Care este concentrația sării BCl?

Rezolvare:

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + HO^-; \quad K_b = \alpha^2 C; \quad \alpha = \sqrt{\frac{10^{-6}}{2\cdot 10^{-1}}} = 2{,}23\cdot 10^{-3}$$

$$B^+ + Cl^- + HOH \rightleftharpoons BOH + Cl^- + H^+; \quad K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b} = Ch^2;$$

$$C_{BCl} = \frac{10^{-14}}{10^{-6}\,(2{,}23\cdot 10^{-3})^2}; \quad C_{BCl} = 2\cdot 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}.$$

27. Sarea BA provine din neutralizarea acidului slab HA cu baza slabă BOH. Dacă K_{H_2O} este produsul ionic al apei, K_a constanta de disociere a acidului, iar K_b constanta de disociere a bazei, se cere:

a) Relația ce există între aceste mărimi;

b) În ce condiții hidroliza sării BA este mai înaintată?

c) Cînd soluția sării BA va avea caracter slab acid, neutru sau slab bazic?

Rezolvare:

a) $$B^+ + A^- + HOH \rightleftharpoons BOH + HA; \quad K_h = \frac{[BOH]\,[HA]}{[B^+]\,[A^-]} = \frac{K_{H_2O}}{K_b\cdot K_a}$$

b) Hidroliza va fi cu atît mai înaintată cu cît valoarea constantei de hidroliză (K_h) este mai mare, deci cînd K_{H_2O} este mai mare (la tempe-

ratură ridicată) și atunci cînd produsul $K_b \cdot K_a$ este mai mic (acizi și baze foarte slabe).

$$c)\ K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b \cdot K_a} = \frac{[BOH][HA]}{[B^+][A^-]}$$

în care: $[BOH] = [HA]$ și $[B^+] = [A^-] = C_{BA}$

$$\frac{K_{H_2O}}{K_b \cdot K_a} = \frac{[HA]^2}{C_{BA}^2}$$

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-;\quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]};\quad [HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_a}$$

$$\frac{K_{H_2O}}{K_b \cdot K_a} = \frac{[H^+]^2[A^-]^2}{C_{BA}^2 \cdot K_a^2}\quad \text{unde:}\quad [A^-] = C_{BA}$$

Rezultă: $[H^+] = \sqrt{\dfrac{K_{H_2O} \cdot K_a}{K_b}}$.

Caracterul soluției va fi:
— slab acid, dacă $K_a > K_b$;
— neutru, pentru $K_a = K_b$;
— slab bazic, dacă $K_a < K_b$.

28. Se dizolvă 0,0328 g fosfat de sodiu în 200 cm³ soluţie.

a) Să se calculeze gradul de hidroliză pentru fiecare treaptă de hidroliză.

b) Să se calculeze procentul de hidroliză total, cunoscînd constantele de disociere parțiale ale acidului fosforic:

$$K_{a_1} = 7{,}52 \cdot 10^{-3};\quad K_{a_2} = 6{,}23 \cdot 10^{-8};\quad K_{a_3} = 1{,}30 \cdot 10^{-12}.$$

Rezolvare:

$$a)\ PO_4^{3-} + HOH \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + HO^-;\quad K_{b_1} = \frac{K_{H_2O}}{K_{a_3}} =$$

$$= \frac{10^{-14}}{1{,}30 \cdot 10^{-12}} = 7{,}69 \cdot 10^{-3}$$

$$HPO_4^{2-} + HOH \rightleftharpoons H_2PO_4^- + HO^-;\quad K_{h_2} = \frac{K_{H_2O}}{K_{a_2}} =$$

$$= \frac{10^{-14}}{6{,}23 \cdot 10^{-8}} = 1{,}61 \cdot 10^{-7}$$

$H_2PO_4^- + HOH \rightleftharpoons H_3PO_4 + HO^-$; $K_{h_3} = \frac{K_{H_2O}}{K_{a_1}} =$

$$= \frac{10^{-14}}{7{,}52 \cdot 10^{-3}} = 1{,}33 \cdot 10^{-12}$$

$K_h = \frac{h^2C}{(1-h)}$ în care: K_h este constanta de hidroliză; h — gradul de hidroliză; C — concentrația molară a fosfatului.

$$M_{Na_3PO_4} = 164; \quad C_{Na_3PO_4} = \frac{0{,}0328 \cdot 1\,000}{200 \cdot 164} = 10^{-3}\ \text{mol} \cdot l^{-1}$$

$$K_{h_1} = 7{,}69 \cdot 10^{-3} = \frac{h_1^2 \cdot 10^{-3}}{(1-h_1)}; \quad h_1^2 + 7{,}69\, h_1 - 7{,}69 = 0;$$

$$h_1 = -3{,}85 + \sqrt{\frac{(7{,}69)^2}{4} + 7{,}69}; \; h_1 = 0{,}89$$

$$K_{h_2} = 1{,}61 \cdot 10^{-7} = \frac{h_2^2 \cdot 10^{-3}}{(1-h_2)}; \quad h_2 = 1{,}26 \cdot 10^{-2}$$

$$K_{h_3} = 1{,}33 \cdot 10^{-12} = \frac{h_3^2 \cdot 10^{-3}}{(1-h_3)}; \quad h_3 = 3{,}64 \cdot 10^{-3}$$

b) $PO_4^{3-} + 3HOH \rightleftharpoons H_3PO_4 + 3HO^-$; $K_h = \frac{[H_3PO_4]\,[HO^-]^3}{[PO_4^{3-}]} =$

$$= \frac{K_{H_2O}^3}{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_3}}$$

$$K_h = \frac{K_{H_2O}^3}{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_3}} = \frac{hC(3hC)^3}{(1-h)C} = \frac{27h^4C^3}{(1-h)}; \; h \ll 1, \text{ deci: } 1 - h = 1$$

$$h = \sqrt[4]{\frac{K_{H_2O}^3}{27C^3K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}} = \sqrt[4]{\frac{10^{-42}}{1\,644{,}42 \cdot 10^{-32}}} = 4{,}97 \cdot 10^{-3}.$$

b. Probleme și aplicații propuse

1. Se prepară 500 cm³ de soluție cu $pH = 3{,}40$.

a) Să se calculeze cîți cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric 20% ($\rho = 1{,}10$ g/cm³) sînt necesari în acest scop?

b) Dacă s-ar fi întrebuințat acidul formic, de cîte g de acid formic ar fi fost nevoie? Se dau: $M_{HCl} = 36{,}457$; $M_{HCOOH} = 46$

$$K_{a(HCOOH)} = 2 \cdot 10^{-4}$$

R. $3{,}31 \cdot 10^{-2}$ cm³; $1{,}84 \cdot 10^{-2}$ g.

2. Care este pH-ul unei soluții de acid acetic 11,83% ($\rho = 1{,}015$ g/cm³)? Se dă: $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$.

R. 2,20.

3. Să se calculeze pH-ul următoarelor soluții:

a) de acid fosforic 10^{-2} m;

b) de fosfat biacid de sodiu 10^{-2} m;

c) de fosfat monoacid de sodiu 10^{-2} m.

Constantele de aciditate parțiale ale acidului fosforic sînt:

$K_{a_1} = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_2} = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$; $K_{a_3} = 1{,}30 \cdot 10^{-12}$

R. a) 2,06; b) 7,06; c) 9,60.

4. Se dă pH-ul unei soluții egal cu 3,10. Să se calculeze:

a) Concentrația ionilor de hidrogen;

b) numărul de ioni hidrogen conținuți într-un litru de soluție.

R. a) $8 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ l^{-1}; $4{,}98 \cdot 10^{20}$.

5. Apa distilată lăsată în contact cu aerul conține $1{,}30 \cdot 10^{-5}$ moli bioxid de carbon la un litru. Să se determine pH-ul apei în aceste condiții.

Se dau constantele de aciditate parțiale ale acidului carbonic:

$K_{a_1} = 4{,}30 \cdot 10^{-7}$; $K_{a_2} = 5{,}60 \cdot 10^{-11}$

R. 5,63.

6. Soluția obținută prin adăugarea a 10 cm^3 dintr-o soluție de acid clorhidric 1 n la 90 cm^3 amoniac are pH-ul 8,00. Ce concentrație a avut soluția de amoniac? Se dă constanta de bazicitate a amoniacului, $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$.

R. $1{,}05 \cdot 10^{-1}$ mol $\cdot$ l^{-1}.

7. Care va fi raportul volumelor de soluții 10^{-1} m de fosfat biacid de potasiu și de fosfat monoacid de potasiu la prepararea de soluții tampon cu următoarele valori ale pH-ului: 6,51; 7,00 și 7,30. Se dau constantele parțiale de aciditate ale acidului fosforic: $K_{a_1} = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_2} = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$; $K_{a_3} = 1{,}30 \cdot 10^{-12}$

R. 5,00; 1,61; 0,80.

8. Se diluează 4,24 cm^3 dintr-o soluție de acid clorhidric 36,50% ($\rho = 1{,}18$ g/cm^3) la 500 cm^3.

a) Care este pH-ul soluției?

Se amestecă 10 cm^3 din această soluție cu 3 cm^3 de soluție de amoniac $5 \cdot 10^{-1}$ m.

b) Ce caracter are soluția și care este concentrația fiecărui component al soluției rezultate?

R. a) 1,00; b) bazic; $[Cl^-] = [NH_4^+] = 7{,}69 \cdot 10^{-2}$ mol $\cdot$ l^{-1}

$[NH_3] = 3{,}85 \cdot 10^{-2}$ mol $\cdot$ l^{-1}.

9. Să se calculeze pH-ul unei soluții de acid benzoic 10^{-1} m. Care va fi pH-ul aceleiași soluții cînd se adaugă o soluție de hidroxid de sodiu 10^{-1} m în următoarele procente: 25,00%; 100,00% și 125,00% Se dă $K_a = 6,60 \cdot 10^{-5}$.

R. 2,60; 3,70; 8,60; 12,40.

40. Se prepară o soluție tampon prin dizolvarea a 6,0000 g de acid acetic și 16,4000 g de acetat de sodiu la un litru de soluție.

a) Să se calculeze pH-ul soluției;

b) La 10 cm³ din soluția tampon se adaugă 0,0200 g de hidroxid de sodiu. Să se calculeze pH-ul soluției rezultate;

c) La alți 10 cm³ de soluție tampon se adaugă 0,0365 g de acid clorhidric. Care este pH-ul soluției rezultate?

d) Să se calculeze capacitatea de tamponare a soluției.

R. a) 5,04; b) 5,44; c) 4,44; d) $8,60 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1}.

11. Să se calculeze procentul de ionizare al acidului slab HA într-o soluție 10^{-1} m, știind că pH-ul unei soluții de sare NaA, de concentrație 10^{-1} m, este 11,30.

R. $5 \cdot 10^{-3}$%.

12. Soluția unei sări de forma NH_4A (sarea acidului slab HA) are pH-ul egal cu 7,50. Care este constanta de disociere a acidului slab știind că constanta de bazicitate a amoniacului este egală cu $2 \cdot 10^{-5}$?

R. $2 \cdot 10^{-6}$.

13. Cîte grame de acetat de sodiu trebuie să se adauge la 100 cm³ dintr-o soluție de acid acetic 10^{-1} m, încît să se obțină o soluție cu pH 5? Se dă constanta de aciditate a acidului acetic, $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$.

R. 1,6400 g.

14. Se prepară o soluție prin dizolvarea a 3,4000 g de amoniac în 125 cm³ soluție. Cîte grame de clorură de amoniu trebuie să se adauge la această soluție pentru ca pH-ul să fie aproximativ 9,50?
Se dă: $K_{b(NH_3)} = 2 \cdot 10^{-5}$.

R. 6,6821 g.

15. Cîți cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric, cu pH 1,00 și cîți cm³ dintr-o soluție de hidroxid de sodiu cu pH 13,00 trebuie să se amestece pentru a prepara 100 cm³ de soluție cu pH 2,00?

R. $v_{HCl} = 55,00$ cm³; $v_{NaOH} = 45,00$ cm³.

16. Se dizolvă 0,3000 g de fosfat biacid de sodiu și 0,7100 g de fosfat monoacid de sodiu în 100 cm^3 de soluție.

a) Ce pH are soluția?

b) Care va fi pH-ul soluției la adaus de 2 mmoli de hidroxid de sodiu? Dar cînd se adaugă 2 mmoli de acid clorhidric?

c) La ce raport al concentrațiilor celor două săruri, pH-ul soluției este 7?

Se dau constantele de disociere ale acidului fosforic:

$$K_{a_1} = 7{,}52 \cdot 10^{-3};\ K_{a_2} = 6{,}23 \cdot 10^{-8};\ K_{a_3} = 1{,}30 \cdot 10^{-12}$$

R. a) 7,60; b) 8,35; 7,03; c) 1,65.

2. ANALIZA VOLUMETRICA

Stabilirea calităţii sau cantităţii unui anumit constituent dintr-un sistem se poate realiza prin *determinarea valorii numerice a unei anumite proprietăţi a sistemului.* Referindu-ne la analiza cantitativă, proprietatea măsurată poate să fie în legătură directă sau mai puţin directă cu masa componentului analizat.

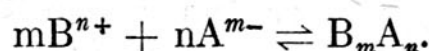
Metodele analitice la care raportul proprietate-masă se cunoaşte exact şi nu necesită etalonare se numesc *metode absolute* sau *independente.*

O altă grupă de metode analitice se caracterizează prin aceea că nu măsoară direct masa componentului, ci o proprietate fizică, dependentă de masă ca: potenţialul electric, conductanţa, densitatea curentului de difuzie, absorbţia optică ş.a. În majoritatea cazurilor, raportul dintre mărimea măsurată şi masa sau concentraţia constituentului trebuie determinată cu ajutorul unor etaloane şi de aceea aceste metode sînt numite *metode relative* sau *neîndependente.*

Din prima grupă fac parte *metodele chimice* (volumetrice şi gravimetrice) denumite aşa datorită rolului principal pe care-l au reacţiile chimice în determinare.

A doua grupă cuprinde *metodele fizico-chimice* sau *instrumentale*, deoarece utilizează diferite aparate de o complexitate mai mare decît biureta şi balanţa.

La baza metodelor chimice de analiză cantitativă stau, în general, reacţiile stoechiometrice de tipul:



$$mB^{n+} + nA^{m-} \rightleftharpoons B_mA_n.$$

În analiza volumetrică, cantitatea de constituent analizat se calculează cunoscînd cantitatea de reactiv şi raportul stoechiometric de combinare, constituent-reactiv (B^{n+} şi A^{m-}).

În analiza gravimetrică constituentul (B^{n+} sau A^{m-}) este trecut cu ajutorul unui reactiv (A^{m-} sau B^{n+}) într-o fază solidă B_mA_n, ce se separă cantitativ, se aduce la masă constantă şi se cîntăreşte. Cantitatea de constituent analizat se calculează din masa precipitatului şi relaţia de masă ce există între produsul obţinut (B_mA_n) şi constituentul analizat (B^{n+} sau A^{m-}).

Volumetria sau *titrimetria* cuprinde o grupă de metode de analiză ce utilizează pentru determinarea cantității de constituent analizat (ion, radical, element, substanță compusă) măsurarea exactă a volumului de soluție reactiv de concentrație precis cunoscută, necesar reacției cantitative. Din cantitatea de reactiv și raportul stoechiometric de combinare cunoscut se determină cantitatea de constituent analizat.

Cantitatea de reactiv se cunoaște prin măsurarea exactă (cu biureta) a volumului soluției de reactiv de concentrație determinată:

— numărul de mmoli reactiv = volumul utilizat deînmulțit cu concentrația molară a soluției reactiv;

— numărul de mechiv —g reactiv = volumul utilizat deînmulțit cu concentrația normală a soluției reactiv.

Titrarea este operația de adăugare treptată, în fracțiuni mici de volum, a soluției reactivului pînă la momentul de echivalență, adică în cantitate strict echivalentă cu cantitatea de substanță analizată.

Substanța ce se analizează se numește *titrat*, iar substanța reactiv *titrant.*

Punct de echivalență sau *moment de echivalență* este momentul titrării care corespunde adăugării exacte a cantității echivalente de reactiv necesare reacției selectate pentru determinare.

Pentru stabilirea punctului de echivalență se utilizează o anumită proprietate a soluției care, în acest punct al titrării sau foarte aproape de el, suferă o schimbare bruscă ce poate fi sesizată vizual sau cu ajutorul unui aparat.

În titrare, punctul de echivalență se determină cu o anumită eroare, deoarece modificarea proprietății examinate nu coincide exact momentului de echivalență. Momentul la care se percepe o schimbare fizică a sistemului (schimbare de culoare, apariție sau dispariție de precipitat, modificarea fluorescenței, variația bruscă a potențialului electric, a conductanței, a absorbției optice ș.a.) se numește *punct final* al titrării.

Punctul de echivalență este de fapt punctul final teoretic și numai rareori există o coincidență perfectă între aceste două puncte.

Metodele de indicare a punctului final în volumetrie sînt:

— *Metodele vizuale* utilizează în acest scop substanțe chimice denumite indicatori. Acest mod de indicare mai poartă și denumirea de indicare chimică;

— *metodele instrumentale* măsoară, cu ajutorul unui aparat adecvat o anumită mărime fizică a cărei valoare variază pe parcursul titrării. Acest mod de indicare se numește indicare fizico-chimică.

Determinările volumetrice utilizează diverse reacții chimice cantitative (de neutralizare, redox, cu formare de precipitate, cu formare de combinații complexe ș.a.).

Reacţiile chimice cantitative sînt acelea care posedă o serie de proprietăţi convenabile determinărilor şi anume:

— în anumite condiţii de lucru, să fie *practic totale*, adică să aibă loc o transformare cantitativă astfel încît cantitatea de substanţă analizată rămasă netransformată să fie mai mică sau cel mult egală cu eroare admisă în analiză (eroare dată de sensibilitatea aparatului cu care se face măsurarea);

— să fie *stoechiometrice*, adică să fie exprimate prin ecuaţii chimice exacte. Raportul de masă constituent/reactiv să fie cunoscut;

— să aibă loc cu *viteze suficient de mari*, încît să permită deplasarea rapidă a echilibrului în direcţia dorită;

— să fie *reacţii simple*, în urma cărora să se formeze produşi care să aibă compoziţii chimice bine definite. Dacă reacţia principală este însoţită de fenomene secundare, să se cunoască condiţiile în care acestea pot fi evitate;

— sfîrşitul reacţiei să fie indicat printr-o *schimbare bruscă* a unei proprietăţi fizice sau chimice a sistemului.

2.1. LEGEA ECHIVALENŢEI. FACTOR DE CORECŢIE

Analiza volumetrică utilizează concentraţiile normale şi uneori concentraţiile molare şi de aceea aceste concentraţii se numesc şi *concentraţii volumetrice*.

Dacă într-o titrare se consumă v cm^3 dintr-o soluţie de reactiv, produsul dintre normalitatea ei şi volum este egal cu numărul de miliechivalenţi-gram de reactiv, cît şi cu numărul de miliechivalenţi-gram ai oricărei alte substanţe ce reacţionează cu acest reactiv.

Numărul de miligrame de substanţă este egal cu numărul de mechiv-g deînmulţit cu valoarea unui miliechivalent.

Se consideră două substanţe A şi B ce reacţionează cantitativ.

Deoarece numărul de mechiv-g care reacţionează este acelaşi, se poate scrie legea echivalenţei:

$$n_A \cdot v_A = n_B \cdot v_B, \tag{1}$$

adică volumele soluţiilor care reacţionează sînt invers proporţionale cu normalităţile acestor soluţii.

Cantitatea de substanţă determinată (Q) se calculează după relaţia:

$$Q = v \cdot n \cdot E \tag{2}$$

în care: E este echivalentul substanţei analizate.

Se pot prepara soluţii de concentraţie exactă şi soluţii de concentraţie aproximativă.

Factorul de corecție este un număr care arată de cîte ori o soluție de concentrație aproximativă este mai concentrată sau mai diluată decît soluția de concentrație exactă. Deoarece se referă în cele mai multe cazuri la concentrații normale se mai numește și factor de normalitate. Se notează prin litera F și se exprimă prin raporturile:

$$F = \frac{T_r}{T_t} = \frac{n_r}{n_t} = \frac{Q_r}{Q_t} = \frac{C_r}{C_t} = \frac{v_t}{v_r}. \quad (3)$$

în care: T_r, n_r, Q_r, C_r, v_r sînt titrul real, normalitatea reală, cantitatea de substanță reală din 1 000 cm³ soluție, concentrația reală, volumul real, mărimi corespunzătoare soluțiilor de concentrație aproximativă; iar T_t, n_t, Q_t, C_t, v_t sînt: titrul teoretic, normalitatea teoretică, cantitatea de substanță teoretică din 1 000 cm³ soluție, concentrația teoretică, volum teoretic, corespunzătoare soluțiilor de concentrație exactă.

Cu ajutorul factorului se corectează, în general, volumele de soluție de reactiv (titrant). Multiplicînd volumul de soluție întrebuințat la titrare cu factorul de corecție se obține volumul de soluție de concentrație exactă (teoretică)

Substanțe etalon (numite și substanțe standard, titrimetrice sau de referință) sînt acele substanțe care prin simplă cîntărire și dizolvare la balon cotat, de un anumit volum, se obțin soluții cu o anumită concentrație cunoscută.

O substanță etalon trebuie să îndeplinească mai multe condiții:

— să fie suficient de *pură* astfel ca gradul de impurificare să nu afecteze determinările;

— substanța să aibă o *compoziție chimică bine definită* și să fie *stabilă* atît în stare solidă cît și în soluție;

— să aibă *echivalentul cît mai mare*, încît erorile la cîntărire să fie cît mai mici.

a. Probleme și aplicații rezolvate

1. Cîți cm³ dintr-o soluție de acid azotic 15% ($\rho = 1{,}085$ g/cm³) să se ia în analiză, astfel ca la titrare să se consume 23,81 cm³ dintr-o soluție de hidroxid de potasiu 1 n? Se dau: $M_{KOH} = 56$; $M_{HNO_3} = 63$.

Rezolvare:

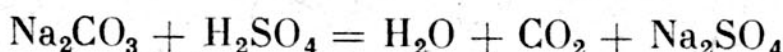
$$\frac{63 \cdot 23{,}81}{1\,000} = 15{,}0000 \text{ g de acid azotic}$$

$$\frac{100}{1{,}085} = 92{,}17 \text{ cm}^3 \text{ din soluția de acid azotic } 15\%.$$

2. Să se calculeze concentrația procentuală a unei soluții de carbonat de sodiu știind că, pentru titrarea pînă la bioxid de carbon a 10 cm³

din această soluție, se consumă 50 cm³ dintr-o soluție de acid sulfuric $1{,}5 \cdot 10^{-1}$ m. Densitatea soluției de carbonat de sodiu este 1,0489 g/cm³. Se dă: $M_{Na_2CO_3} = 106$.

Rezolvare:



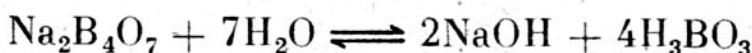
$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 = H_2O + CO_2 + Na_2SO_4$$

$$\frac{106 \cdot 50 \cdot 1{,}5 \cdot 10^{-1}}{1\,000} = 0{,}7950 \text{ g } Na_2CO_3$$

$\frac{0{,}7950 \cdot 100}{10 \cdot 1{,}0489} = 7{,}60\%$ (concentrația procentuală a soluției de carbonat de sodiu).

3. a) Cîți miliechivalenți-gram de acid clorhidric neutralizează 1,9070 g de borax? b) Cîți miliechivalenți-gram de acid sulfuric sînt necesari în același scop? Se dă: $M_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} = 381{,}40$.

Rezolvare:



$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + 4H_3BO_3$$

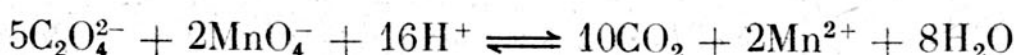
$\frac{381{,}40}{2} = 190{,}70$ g (echiv-g al boraxului) (adică 190,70 mg = = 1 mechiv-g.)

1,9070 g de borax = 10 mechiv-g de borax vor fi neutralizați de 10 mechiv-g acid clorhidric și tot de 10 mechiv-g de acid sulfuric.

4. Cîte grame de acid oxalic se titrează cu 3,50 cm³ dintr-o soluție de permanganat de potasiu cu $T = 0{,}00316$ g/cm³? Se dau:

$$M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 126; \quad M_{KMnO_4} = 158.$$

Rezolvare:



$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightleftharpoons 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$C_2O_4^{2-} - 2e^- \rightleftharpoons 2CO_2; \qquad echiv_{H_2C_2O_4} = \frac{M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}}{2} = \frac{126}{2} = 63$$

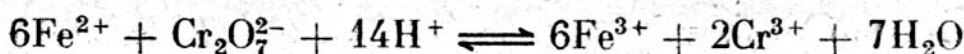
$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O, \; echiv_{KMnO_4} = \frac{M_{KMnO_4}}{5} = \frac{158}{5} = 31{,}6$$

$$\frac{63 \cdot 0{,}00316 \cdot 3{,}50}{31{,}6} = 0{,}0221 \text{ g } H_2C_2O_4.$$

5. Se titrează o soluție de fer (II) de concentrație $5 \cdot 10^{-1}$ m cu 15 cm³ dintr-o soluție de bicromat de potasiu, obținută prin dizolvarea a 4,9000 g bicromat de potasiu la 500 cm³ soluție. Care a fost volumul soluției de fer (II) luat în analiză?

Se dau: $A_{Fe} = 55{,}85$; $M_{K_2Cr_2O_7} = 294$.

Rezolvare:



$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightleftharpoons 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$Fe^{2+} - e^- \rightleftharpoons Fe^{3+}; \quad echiv._{Fe^{2+}} = \frac{A_{Fe}}{1} = 55{,}85$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O; \quad echiv._{K_2Cr_2O_7} =$$

$$= \frac{M_{K_2Cr_2O_7}}{6} = \frac{294}{6} = 49.$$

$$\frac{4{,}9000 \cdot 2}{49} = 2 \cdot 10^{-1}\ n \text{ (soluția de } K_2Cr_2O_7)$$

$$v_{Fe^{2+}} \cdot n_{Fe^{2+}} = v_{K_2Cr_2O_7} \cdot n_{K_2Cr_2O_7}$$

$$v_{Fe^{2+}} = \frac{15 \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{5 \cdot 10^{-1}} = 6{,}00\ cm^3 \text{ soluția Fe(II).}$$

6. În 150 cm^3 dintr-o soluție 10^{-1} n de acid monovalent sînt conținute 0,7350 g de substanță solidă solvită. Care este masa echivalentă a acidului?

Rezolvare:

$$\frac{0{,}7350 \cdot 1\,000}{150} = 4{,}9000 \text{ g de acid la } 1\,000\ cm^3 \text{ de soluție}$$

$$\frac{4{,}9000}{10^{-1}} = 49\ g \text{ (masa echivalentă a acidului).}$$

7. Care este concentrația molară a unei soluții de acid sulfuric, dacă 20 cm^3 din această soluție reacționează cantitativ cu 14 cm^3 dintr-o soluție de hidroxid de sodiu, ce conține 1 g hidroxid de sodiu la 250 cm^3 soluție? Se dă: $M_{NaOH} = 40$.

Rezolvare:

$$\frac{1 \cdot 1\,000}{250 \cdot 40} = 10^{-1}\ n \text{ (normalitatea soluției de hidroxid de sodiu)}$$

$$v_{NaOH} \cdot n_{NaOH} = v_{H_2SO_4} \cdot n_{H_2SO_4} = \frac{14 \cdot 10^{-1}}{20} = 7 \cdot 10^{-2}\ n$$ (normalitatea soluției de H_2SO_4)

$$m_{H_2SO_4} = \frac{n_{H_2SO_4}}{p} = \frac{7 \cdot 10^{-2}}{2} = 3{,}5 \cdot 10^{-2}\ m$$ (molaritatea soluției de acid sulfuric).

8. Se dizolvă $5 \cdot 10^{-2}$ moli dintr-un acid H_3A în 250 cm³ soluție. Cîți cm³ de soluție de hidroxid de sodiu 10^{-1} m vor neutraliza o probă alicotă de 25 cm³ din soluția acidului?

Rezolvare:

$\frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 1\,000}{250} = 2 \cdot 10^{-1}$ m (molaritatea soluției de acid H_3A)

$2 \cdot 10^{-1} \cdot 3 = 6 \cdot 10^{-1}$ n (normalitatea soluției de acid H_3A)

$v_{NaOH} \cdot n_{NaOH} = v_{H_3A} \cdot n_{H_3A}$; $v_{NaOH} = \frac{25 \cdot 6 \cdot 10^{-1}}{10^{-1}} = 150$ cm³ soluție NaOH.

9. Pentru neutralizarea a 30 cm³ dintr-o slutie alcalină s-au consumat 7,50 cm³ dintr-o soluție de acid sulfuric 2n. a) Care este normalitatea soluției alcaline? b) Cîți cm³ din soluția de acid clorhidric 2n sînt necesari?

Rezolvare:

a) $v_{HO^-} \cdot n_{HO^-} = v_{H_2SO_4} \cdot n_{H_2SO_4}$; $n_{HO^-} = \frac{7{,}50 \cdot 2}{30} = 5 \cdot 10^{-1}$ n (normalitatea soluției alcaline)

b) Normalitatea soluției de acid clorhidric este aceeași cu a soluției de acid sulfuric. Volumul de soluție acid clorhidric va fi 7,50 cm³.

10. O soluție de hidroxid de sodiu 10% ($\rho = 1{,}11$ g/cm³) este echivalentă cu o soluție de bază B 30% ($\rho = 1{,}48$ g/cm³). Care este masa echivalentă a bazei B? Se dă: $M_{NaOH} = 40$.

Rezolvare:

$\frac{10 \cdot 1\,000 \cdot 1{,}11}{100 \cdot 40} = 2{,}775$ n (normalitatea soluției de hidroxid de sodiu).

$\frac{30 \cdot 1\,000 \cdot 1{,}48}{100 \cdot echiv_B} =$ normalitatea soluției de bază B

$\frac{30 \cdot 1\,000 \cdot 1{,}48}{100 \cdot echiv_B} = 2{,}775$; $echiv_B = \frac{30 \cdot 1000 \cdot 1{,}48}{100 \cdot 2{,}775} = 160$; masa echivalentă a bazei B este 160.

11. Un volum dintr-o soluție ce conține 8,000 g de sodă caustică tehnică a fost titrat cu 30 cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric 5 n. Care este conținutul procentual în hidroxid de sodiu din proba analizată? Se dau: $M_{HCl} = 36{,}457$; $M_{NaOH} = 40$.

Rezolvare:

$\frac{40 \cdot 30 \cdot 5 \cdot 36{,}457}{36{,}457} = 6\,000$ mg $= 6$ g NaOH

$\frac{6 \cdot 100}{8} = 75{,}00\%$ NaOH.

12. Ce molaritate are o soluție de hidroxid de bariu, dacă prin amestecarea unui anumit volum din această soluție cu un volum egal de soluție de acid clorhidric $2 \cdot 10^{-1}$ n se obține o soluție neutră?

Rezolvare:

$$v_{Ba(OH)_2} \cdot n_{Ba(OH)_2} = v_{HCl} \cdot n_{HCl},$$

în care: $v_{Ba(OH)_2} = v_{HCl}$

Rezultă: $n_{Ba(OH)_2} = n_{HCl} = 2 \cdot 10^{-1}$ n

$$\frac{2 \cdot 10^{-1}}{2} = 10^{-1} \text{ m (molaritatea soluției de hidroxid de bariu).}$$

13. Se dizolvă 0,2703 g carbonat de sodiu chimic pur în apă, aducînd soluția la un balon cotat de 250 cm³. a) Ce normalitate are soluția? b) Care este factorul de corecție? Se dă $M_{Na_2CO_3} = 106$.

Rezolvare:

a) $Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + CO_2$; $\quad echiv_{Na_2CO_3} = \frac{106}{2} = 53$

$$\frac{0,2703 \cdot 1\,000}{53 \cdot 250} = 2,04 \cdot 10^{-2} \text{ n (normalitatea soluției de carbonat de sodiu)}$$

b) S-a lucrat în condiții standard, deci factorul de corecție este $F = 1,0000$

14. Să se calculeze factorul de corecție al unei soluții de azotat de argint, cunoscînd $T_{AgNO_3/Cl^-} = 0,00745$ g/cm³. Se dau: $A_{Cl} = 35,457$; $M_{AgNO_3} = 169,86$.

Rezolvare:

$$T_r = \frac{169,86 \cdot 0,00745}{35,457} = 0,03569 \text{ g/cm}^3$$

$$T_t = \frac{169,86 \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{1\,000} = 0,03397$$

$$F = \frac{T_r}{T_t} = \frac{0,03569}{0,03397} = 1,0506.$$

15. Pentru determinarea factorului de corecție a unei soluții de acid clorhidric s-au cîntărit următoarele cantități de carbonat de sodiu: 0,2170 g; 0,1589 g și 0,3042 g și au fost titrate cu următoarele volume de acid clorhidric 10^{-1} n; 41,00 cm³; 29,93 cm³ și 57,39 cm³. Care este factorul de corecție al soluției? Se dau: $M_{Na_2CO_3} = 106$; $M_{HCl} = 36,457$.

Rezolvare:

$$v_{t_1} = \frac{0,2170 \cdot 1\,000}{5,3000} = 40,94 \text{ cm}^3; \quad v_{t_2} = \frac{0,1589 \cdot 1\,000}{5,3000} = 29,98 \text{ cm}^3;$$

$$v_{t_3} = \frac{0{,}3042 \cdot 1\,000}{5{,}3000} = 57{,}40 \text{cm}^3$$

$$F = \frac{v_t}{v_r}; \quad F_1 = \frac{40{,}94}{41{,}00} = 0{,}9985; \quad F_2 = \frac{29{,}98}{29{,}93} = 1{,}0017;$$

$$F_3 = \frac{57{,}40}{57{,}39} = 1{,}0002$$

$$F = \frac{F_1 + F_2 + F_3}{3} = \frac{0{,}9985 + 1{,}0017 + 1{,}0002}{3} = 1{,}0001.$$

16. Să se calculeze normalitatea unei soluții de clorură de calciu, știind că factorul de corecție al soluției, determinat în raport cu normalitatea exactă de $5 \cdot 10^{-2}$, este 0,9580.

Rezolvare:

$$n_r = n_t \cdot F = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}9580 = 4{,}79 \cdot 10^{-2}.$$

17. Să se calculeze titrul unei soluții de acid sulfuric, cunoscînd că factorul de corecție determinat în raport cu o soluție 10^{-1} m este 0,9000. Se dă: $M_{H_2SO_4} = 98$.

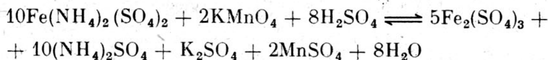
Rezolvare:

$$T_t = \frac{98 \cdot 10^{-1}}{1\,000} = 0{,}0098 \text{ g/cm}^3$$ (titrul teoretic al soluției de acid sulfuric)

$T_r = T_t \cdot F = 0{,}0098 \cdot 0{,}9000 = 0{,}00882 \text{ g/cm}^3$ (titrul real al soluției de acid sulfuric).

18. Să se calculeze ce cantitate de sare Mohr a conținut proba de analizat, dacă pentru titrarea ei în mediu puternic acid s-au întrebuințat 4,60 cm^3 dintr-o soluție de permanganat de potasiu aproximativ 10^{-1} n avînd factorul de corecție 0,9275. Se dau: $A_{Fe} = 55{,}85$ $M_{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O} = 391{,}85$.

Rezolvare:



$$10Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightleftharpoons 5Fe_2(SO_4)_3 +$$
$$+ 10(NH_4)_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

$$v_t = 4{,}60 \cdot 0{,}9275 = 4{,}27 \text{ cm}^3$$

$$\frac{55{,}85 \cdot 10^{-1} \cdot 4{,}27}{1\,000} = 0{,}0238 \text{ g Fe}$$

$$\frac{0{,}0238 \cdot 391{,}85}{55{,}85} = 0{,}1670 \text{ g } Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O.$$

19. Care este normalitatea unei soluții de acid percloric dacă pentru titrarea a 20 miliechivalenți de hidroxid de sodiu s-au folosit 18,42 cm³ dintr-o soluție de acid cu factorul de corecție egal cu 1,0857.

Rezolvare:

$v_t = 18{,}42 \cdot 1{,}0857 = 20{,}00$ cm³ soluție de acid percloric; 20 mechiv NaOH reacționează cu 20 mechiv $HClO_4$

$$\frac{20 \text{ mechiv}}{20 \text{ cm}^3} = 1 \text{ mechiv/cm}^3 = 1 \text{ echiv/l}; \; n = 1.$$

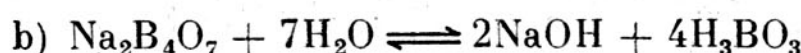
20. a) Cîți cm³ dintr-o soluție de acid sulfuric 98% ($\rho = 1{,}85$ g/cm³) sînt necesari pentru a prepara un litru de soluție aproximativ 10^{-1} n?

b) Care este factorul de corecție determinat cu borax dacă trei probe de borax de: 0,3812 g; 0,2865 g și 0,5730 g au fost titrate cu: 20,00 cm³; 14,98 cm³ și respectiv 30,08 cm³ din soluția de acid sulfuric?

c) Care este conținutul procentual în hidroxid de sodiu al unui material analizat, știind că 0,0676 g din acest material s-au titrat cu 8,44 cm³ din soluția de acid sulfuric aproximativ 10^{-1} n? Se dă: $M_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} = 381{,}24$

Rezolvare:

a) $\dfrac{49 \cdot 10^{-1} \cdot 100}{98 \cdot 1{,}85} = 2{,}70$ cm³ soluție acid sulfuric 98 %



b) $Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + 4H_3BO_3$

$\dfrac{381{,}24}{2} = 190{,}62$ (echivalent $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)

$$v_{t_1} = \frac{0{,}3812 \cdot 1\,000}{190{,}62 \cdot 10^{-1}} = 20{,}00 \text{ cm}^3; \quad v_{t_2} = \frac{0{,}2865 \cdot 1\,000}{190{,}62 \cdot 10^{-1}} = 15{,}03 \text{ cm}^3$$

$$v_{t_3} = \frac{0{,}5730 \cdot 1\,000}{190{,}62 \cdot 10^{-1}} = 30{,}06 \text{ cm}^3$$

$$F_1 = \frac{20{,}00}{20{,}00} = 1{,}0000; \quad F_2 = \frac{15{,}03}{14{,}98} = 1{,}0033; \quad F_3 = \frac{30{,}06}{30{,}08} = 0{,}9993$$

$$F = \frac{1{,}0000 + 1{,}0033 + 0{,}9993}{3} = 1{,}0009$$

c) $\dfrac{40 \cdot 10^{-1} \cdot 1{,}0009 \cdot 8{,}44}{1\,000} = 0{,}0338$ g NaOH

$$\frac{0{,}0338 \cdot 100}{0{,}0676} = 50{,}00\%.$$

b. Probleme şi aplicaţii propuse

1. La titrarea unei substanţe s-au consumat 10,65 cm^3 dintr-o soluţie de acid clorhidric al cărui titru este 0,0300 g/cm^3. Cîte grame de acid clorhidric au reacţionat?

R. 0,3195 g

2. Pentru titrarea a 12,00 cm^3 dintr-o soluţie de acid clorhidric se consumă 15,00 cm^3 dintr-o soluţie de hidroxid de potasiu cu titrul 0,0028 g/cm^3. Să se determine normalitatea soluţiei de acid clorhidric. Se dau: $M_{HCl} = 36,457$; $M_{KOH} = 56$.

R. $6,25 \cdot 10^{-2}$ n.

3. Factorul de corecţie al unei soluţii aproximativ $3 \cdot 10^{-1}$ n de acid clorhidric este 1,0740. Să se calculeze titrul soluţiei. Se dă: $M_{HCl} = 36,457$

R. 0,01175 g/cm^3.

4. O soluţie de hidroxid de potasiu are titrul în raport cu acidul oxalic egal cu 0,00504 g/cm^3. Să se calculeze factorul soluţiei de hidroxid. Se dă: $M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 126$.

R. 0,8000

5. Cîte grame de acid clorhidric sînt în 500 cm^3 de soluţie, dacă la titrarea unei probe de 25 cm^3 s-au utilizat 20 cm^3 dintr-o soluţie de hidroxid de sodiu aproximativ $2 \cdot 10^{-1}$ m, avînd factorul de corecţie 1,0025.

R. 2,9239 g.

2.2. ERORI LA MĂSURAREA VOLUMELOR

Eroarea de picătură (picurare) poate fi exprimată în volum, în număr de mechiv-g sau în cantitatea corespunzătoare unei picături ce se poate adăuga sau scădea, atunci cînd se măsoară volumele de soluţii cu biureta sau cu pipeta.

Dacă se consideră exprimarea erorii în unităţi de volum, eroarea absolută (e_a) va fi chiar volumul picăturii, v.

$$e_r\% = \frac{v}{V} 100 \qquad (1)$$

în care: V este volumul din soluţia de titrant măsurat.

sau: $e_r\% = \frac{v \cdot n}{a} 100$

în care:

n este normalitatea soluţiei titrante;
a — numărul de mechiv-g de substanţă titrată.

Eroarea procentuală de picătură este cu atît mai mică cu cît volumul picăturii (v) este mai mic, cu cît soluția este mai diluată (n mai mic) și cu cît cantitatea ce se titrează este mai mare (a mai mare).

Eroarea de scurgere este volumul de soluție sau cantitatea de substanță dizolvată corespunzătoare acestui volum, ce rămîne aderent pe peretele interior al tubului cu care se face măsurarea (biuretă, pipetă). Volumul de soluție ce aderă depinde de tensiunea superficială a soluției, de viscozitatea și densitatea sa precum și de viteza de scurgere. Dacă acești parametri se mențin constanți, lucrînd cu biuretele și cu pipetele în aceleași condiții ca și la etalonarea lor (se vor măsura soluțiile apoase diluate cu biurete sau cu pipete ce au fost etalonate cu apă ș.a.) atunci, volumul care aderă depinde de suprafeața interioară a tubului (S):

$$S = \frac{4V}{d}, \tag{3}$$

în care: V este volumul de soluție măsurat;
d — diametrul tubului.

Eroarea este cu atît mai mare cu cît S este mai mare și deci V mai mare și d mai mic.

Eroarea absolută de citire reprezintă înălțimea coloanei de soluție citită în plus sau în minus.

La măsurarea cu o macrobiuretă, unei diviziuni de pe tubul biuretei îi corespund 0,10 cm. La măsurarea unui volum se fac două citiri și admițînd că la fiecare citire se face cîte o eroare de 0,1 cm în sensuri contrare, atunci $e_a = 0{,}2$ cm

$$e_r\% = \frac{0{,}2}{h} 100,$$

în care: h este înălțimea coloanei de soluție măsurată, egală cu $4\,V/\pi d^2$.

$$e_r\% = \frac{0{,}2 \cdot \pi d^2}{4V}; \quad V = \frac{a}{\text{n}}, \quad a \text{ — nr. mechiv-g; n — normalitate}$$

$$e_r\% = \frac{0{,}2\pi\, d^2 \text{n}}{4a}. \tag{4}$$

Eroarea procentuală de citire va fi mai mică dacă diametrul biuretei este mic, soluția diluată și cantitatea determinată mare.

Pentru o anumită valoare a lui n, o anumită $e_r\%$, o anumită cantitate a, se va alege biuretea în așa fel încît d să corespundă relației de mai jos:

$$d = \sqrt{\frac{4ae_r\%}{0{,}2\pi\text{n}}}. \tag{5}$$

Eroarea de temperatură provine din cauza faptului că soluțiile și materialul din care sînt confecționate vasele și aparatele de măsură au coeficienți de dilatare diferiți. Temperatura convențională de etalonare a vaselor este 20°C.

Atunci cînd se lucrează cu aceste vase la altă temperatură decît temperatura de etalonare se vor introduce erori.

Volumul vasului la temperatura de lucru (V_t) este dat de relația:

$$V_t = V_{20}\ [(1 + \alpha(t - 20)],$$

în care:

V_{20} este volumul vasului la temperatura de 20°C;
α — coeficientul de dilatare al materialului (sticlă);
t — temperatura de lucru.

Volumul soluției la temperaturile de lucru (V_t) va fi:

$$V_t = V\ [1 + \beta(t - 20)],$$

în care:

V este volumul soluției la 20°C;
β — coeficientul de dilatare al soluției;
t — temperatura de lucru.

Egalînd cele două expresii, se obține:

$$V = V_{20}\frac{1 + \alpha\,(t - 20)}{1 + \beta\,(t - 20)}\,. \qquad (6)$$

Corecția de temperatură reprezintă volumul, în mm^3, ce trebuie scăzut sau adăugat din/sau la fiecare cm^3 măsurat la temperatura de lucru, pentru a se obține volumul corespunzător temperaturii de 20°C. (tabelul 2.1).

Tabelul 2.1

Corecții de temperatură

Temperatura °C	Corecția mm^3
5	1,36
7	1,35
8	1,32
9	1,28
10	1,22
12	1,09
14	0,88
16	0,63
18	0,34
20	0,00
21	−0,19
22	−0,33
24	−0,80
26	−1,26
28	−1,76
30	−2,30

1. Care trebuie să fie volumul picăturii unei biurete atunci cînd se întrebuințează pentru titrare 17,50 cm^3, iar eroarea relativă procentuală de picurare să nu depășească valoarea de 0,10%?

Rezolvare:

$$v = \frac{V \cdot e_r\%}{100} = \frac{17,50 \cdot 0,1}{100} = 0,0175 = 0,02 \text{ cm}^3.$$

2. Care este normalitatea unei soluții de acid clorhidric întrebuințată pentru titrarea a 16 mechiv-g de hidroxid de sodiu, atunci cînd eroarea procentuală de picurare are valoarea 0,50% și se lucrează cu o biuretă cu un volum al picăturii de 0,04 cm^3?

Rezolvare:

$$n = \frac{e_r\% \cdot a}{100v} = \frac{0,50 \cdot 16}{100 \cdot 0,04} = 2 \text{ echiv-g} \cdot l^{-1}.$$

3. Pentru măsurarea unui volum de soluție de 15 cm^3 sînt la dispoziție trei biurete ce au diametrele: 0,20; 0,50 și 1,00 cm. Care dintre aceste biurete se va alege pentru ca eroarea de scurgere să fie cît mai mică?

Rezolvare:

$$S = \frac{4V}{d}$$

d, cm	0,20	0,50	1,00
S (suprafața de contact cu soluția) cm^2	300	120	60

Se va lucra cu bireta cu diametrul cel mai mare, $d = 1$ cm.

4. Să se arate cum se modifică eroarea de scurgere atunci cînd se folosește o biuretă cu $d = 1$ cm în locul unei biurete cu $d = 0,25$ cm. Volumul măsurat rămîne același.

Rezolvare:

$$S = \frac{4V}{d}; \quad S_1 = 4V \text{ și } S_2 = 16V$$

$$\frac{S_2}{S_1} = 4 \text{ (eroarea scade de patru ori).}$$

5. Care este eroarea absolută de citire, exprimată în mm, la măsurarea unui volum de 20 cm^3, cu o eroare procentuală de 0,50%? Bireta are $d = 1$ cm.

Rezolvare:

$$e_a = \frac{e_r\% \cdot V}{100} = \frac{0{,}50 \cdot 20}{100} = 0{,}01 \text{ cm} = 0{,}1 \text{ mm}$$

6. Care trebuie să fie diametrul unei biurete folosită la titrarea a 0,0365 g de acid clorhidric cu o soluție de hidroxid de sodiu 2 m, pentru ca eroarea procentuală de citire să nu depășească valoarea de 0,20%?

Rezolvare:

$$a = \frac{0{,}0365}{0{,}0365} = 1 \text{ mechiv-g HCl}$$

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot a \cdot e_r\%}{0{,}2 \cdot \pi \cdot n}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 1 \cdot 0{,}20}{0{,}2 \cdot 3{,}14 \cdot 2}} = 0{,}80 \text{ cm.}$$

7. Avînd în vedere că pentru micșorarea erorii de citire este necesar să se folosească o biuretă cu diametrul cît mai mic, iar în cazul erorii de scurgere se cere o biuretă cu diametrul mai mare, la alegerea biuretei, de care dintre aceste erori se va ține cont?

Răspuns:

Se va ține seama de eroarea de citire, deoarece aceasta tinde spre o eroare accidentală.

Eroarea de scurgere tinde către o eroare sistematică, și prin spălarea corectă a tubului interior al biuretei, aceasta poate fi eliminată.

8. Care este volumul unui balon cotat la 20°C, dacă la 10°C încap în el 99,99 g apă distilată ($\rho_{apă} = 1$ g/cm³)? Se dă: $\alpha_{sticlă} = 3 \cdot 10^{-5}$ grad^{-1}.

Rezolvare:

$$V_t = V_{20}[(1 + \alpha(t - 20))]; \qquad V_{20} = \frac{99{,}99}{1 - 10 \cdot 3 \cdot 10^{-5}} = 100{,}02 \text{ cm}^3.$$

9. Care va fi eroarea procentuală atunci cînd titrul unei soluții de acid sulfuric 10^{-1} n se stabilește la 20°C, iar soluția se folosește la 30°C. Se dă: $\beta_{soluție} = 2 \cdot 10^{-4}$ grd^{-1}.

Rezolvare:

$$T_{20} = \frac{4{,}9}{1\,000} = 4{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

$$V_{30} = V_{20}[1 + \beta(t - 20)] = 1\,(1 + 2 \cdot 10^{-3}) = 1{,}002 \text{ cm}^3$$

$$T_{30} = \frac{4{,}9 \cdot 10^{-3}}{1{,}002} = 4{,}89 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3;$$

$e_a = 4{,}90 \cdot 10^{-3} - 4{,}89 \cdot 10^{-4} = 10^{-5}.$

$$e_r = \frac{10^{-5}}{4{,}90 \cdot 10^{-3}} \cdot 100 = 0{,}20\%$$

10. Eroarea absolută de temperatură la măsurarea unui volum de soluție la 15°C într-un balon de 500 cm^3, etalonat la 20°C, este de $3{,}5 \cdot 10^{-1}$ cm^3. Care este valoarea lui β?

Rezolvare:

$V_{15°} = 500 - 3{,}5 \cdot 10^{-1} = 499{,}65$ cm^3

$V_{15°} = V_{20°}\ [1 + \beta(t° - 20°)]$

$499{,}65 = 500\ (1 - 5 \cdot \beta)$

$500 - 499{,}65 = 2\,500\ \beta$

$$\beta = \frac{3{,}5 \cdot 10^{-1}}{2{,}5 \cdot 10^{3}} = 1{,}4 \cdot 10^{-3}\ grd^{-1}.$$

11. 50 cm^3 dintr-o soluție de complexon III 10^{-2} m au fost măsurați la 30°C cu o biuretă etalonată la 20°C. a) Care este ΔV al biuretei și al soluției la această temperatură? b) Ce volum de soluție s-a luat în plus? c) Ce eroare procentuală se face la măsurarea volumului? d) Ce cantitate de complexon s-a luat în plus? Se dau: $M_{complexon} = 372$; $\alpha_{sticlă} = 2{,}7 \cdot 10^{-4}$ grd^{-1}; $\beta_{soluție} = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1}.

Rezolvare:

a) $\Delta V_{biuretă} = 50 \cdot 2{,}7 \cdot 10^{-4} \cdot 10 = 1{,}35 \cdot 10^{-1}$ cm^3; $V_{biuretă} = 50{,}14$ cm^3

$\Delta V_{soluție} = 50 \cdot 1{,}9 \cdot 10^{-5} \cdot 10 = 9{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm^3; $V_{soluție} = 50{,}01$ cm^3

b) $50{,}14 - 50{,}01 = 0{,}13$ cm^3 soluție

c) $e_r = 100\ \dfrac{0{,}13}{50{,}01} = 2{,}60 \cdot 10^{-1}\ \%$

d) $0{,}13 \cdot 10^{-2} \cdot 372 = 0{,}4836$ mg complexon.

12. Care este normalitatea reală a unei soluții de bromat de potasiu, dacă s-au cîntărit 0,8350 g pentru un balon cotat de 250 cm^3. Temperaturile de lucru au fost 30° și 10°C, iar temperatura de etalonare a balonului de 20°C. Care este eroarea procetnuală? Se dau: $\alpha_{sticlă} = 2{,}7 \cdot 10^{-4}$ grd^{-1}; $\beta_{soluție} = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1} $M_{KBrO_3} = 167$.

Rezolvare:

Se lucrează la 30°C;

$$V_{(20)\ soluție} = \frac{250(1 + 2{,}7 \cdot 10^{-4} : 10)}{1 + 1{,}9 \cdot 10^{-5} \cdot 10} = 250{,}627 cm^3.$$

Soluția va fi mai concentrată. S-a adăugat în plus o cantitate de substanță corespunzătoare diferenței de volum de 0,627 cm³.

$$\frac{0,8350 \cdot 0,627}{250} = 0,0021 \text{ g } KBrO_3 \text{ în exces}$$

0,8350 + 0,0021 = 0,8371 g bromat de potasiu la 250 cm³;

0,8350 · 4 = 3,3400 g bromat de potasiu la 1 000 cm³ (cantitate teoretică)

0,8371 · 4 = 3,3484 g bromat de potasiu la 1 000 cm³ (cantitate reală)

$$\frac{167}{6} = 27,83 \text{ (echivalentul } KBrO_3\text{)}$$

$$\frac{3,3400}{27,83} = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ n (normalitate teoretică)}$$

$$\frac{3,3484}{27,83} = 1,203 \cdot 10^{-1} \text{ (normalitate reală)}$$

$$e_r = 100 \frac{3 \cdot 10^{-4}}{1,2 \cdot 10^{-1}} = +0,25\%.$$

Se lucrează la 10°C:

$$V_{20\,(\text{soluție})} = \frac{250(1 - 2,7 \cdot 10^{-4} \cdot 10)}{1 - 1,9 \cdot 10^{-5} \cdot 10} = 249,373 \text{ cm}^3.$$

Soluția va fi mai diluată. S-a adăugat în minus o cantitate de bromat de potasiu corespunzătoare volumului de 0,627 cm³

0,8350 − 0,0021 = 0,8329 g la 250 cm³

0,8329 · 4 = 3,3316 g la 1 000 cm³

$$\frac{3,3316}{27,83} = 1,197 \cdot 10^{-1} \text{ n (normalitate reală)}$$

$$e_r = -100 \frac{3 \cdot 10^{-4}}{1,2 \cdot 10^{-1}} = -0,25\%.$$

13. Măsurarea unui volum de soluție $5 \cdot 10^{-3}$ n se face cu o microbiuretă cu diametrul tubului de 0,3 cm. a) Care este numărul de miliechivalenți titrați pentru o eroare relativă de citire de 0,05%? b) Ce normalitate a avut soluția dacă s-au luat în analiză 2 cm³?

Rezolvare:

a) $e_r = 100 \frac{0,2\pi d^2}{4V} = 100 \frac{0,2 \cdot 3,14 \cdot 0,09 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{4a} = 0,05\%$

$a = 0{,}1413$ miliechivalenți substanță titrată.

b) $\frac{a}{V} = \frac{0{,}1413}{2} \approx 0{,}07$ n (normalitatea soluției).

14. Ce normalitate are soluția de acid sulfuric întrebuințată la titrarea a 10 cm^3 dintr-o soluție de hidroxid de sodiu $2{,}4 \cdot 10^{-1}$ m, știind că eroarea de picurare nu depășește valoarea 0,10%, iar volumul picăturii biuretei este de 0,03 cm^3?

Rezolvare:

$$e_r = 100 \frac{v}{V} \quad \text{în care:} \quad V = \frac{a}{n}$$

$$e_r = 100 \frac{vn}{a} = 0{,}10\%$$

$v = 0{,}03$ cm^3 (volumul picăturii biuretei)

n = normalitatea soluției de H_2SO_4

$a = 2{,}4 \cdot 10^{-1} \cdot 10 = 2{,}4$ (numărul de miliechivalenți NaOH)

$$n = \frac{0{,}10 \cdot 2{,}4}{100 \cdot 0{,}03} = 0{,}08 \text{ echiv} - \text{g} \cdot \text{l}^{-1}.$$

15. Care este eroarea absolută măsurată în miligrame și milimetri ce se face la măsurarea unui volum de 10 cm^3 dintr-o soluție de acid clorhidric aproximativ 1,5 n, cu factprul de corecție 1,0560, știind că eroarea procentuală făcută la citirea volumului este de 0,30%? Se dă: $M_{HCl} = 36{,}457$

Rezolvare:

$$0{,}30 = 100 \frac{e_a}{V \cdot F \cdot n \cdot mechiv}$$

$$e_a = \frac{0{,}30 \cdot 10 \cdot 1{,}0560 \cdot 1{,}5 \cdot 36{,}457}{100} = 1{,}734 \text{ mg}$$

$$e_a = \frac{e_r h}{100} = \frac{0{,}3 \cdot 100}{100} = 0{,}3 \text{ mm}$$

0,3 mm = 0,03 cm = 0,03 cm^3

$0{,}03 \cdot 1{,}0560 \cdot 1{,}5 \cdot 36{,}457 = 1{,}734$ mg.

b. Probleme și aplicații propuse

1. Care este volumul picăturii unei biurete cu care se măsoară volumul soluției de hidroxid de sodiu 10^{-1} n, utilizat la titrarea a 109,5 mg

acid clorhidric, pentru ca eroarea procentuală să nu fie mai mare de 0,20%. Se dă: $M_{HCl} = 36,457$.

R. 0,06 cm^3.

2. Ce normalitate a avut soluția de acid clorhidric, folosită la titrarea a 85 mg amoniac, măsurată cu o biuretă cu un volum al picăturii de 0,04 cm^3, iar eroarea procentuală de picurare este maximum de 0,57%? Se dă: $M_{NH_3} = 17$

R. 0,71 echiv-g$\cdot l^{-1}$.

3. a) De cîte ori se micșorează eroarea de scurgere, atunci cînd diametrul biuretei este de 2, de 3, de n ori mai mare, iar volumul de soluție măsurat rămîne același? Cum trebuie să varieze volumul măsurat încît eroarea să se mențină aceeași?

R. a) de 2, de 3 și respectiv de n ori mai mică;
b) să crească de 2, de 3 și respectiv de n ori.

4. Cîți cm^3 de apă încap într-un balon de 300 cm^3, cotat la 20°C, atunci cînd este umplut pînă la semn, la temperatura de 10°C? Se dă: $\beta_{apă} = 3 \cdot 10^{-5}$ grd^{-1}

R. 299,91 cm^3.

5. Eroarea procentuală la citire nu trebuie să depășească valoarea de 0,20%. Care este diametrul biuretei dacă se determină 5 mechiv-g de acid sulfuric prin titrare cu o soluție de hidroxid de sodiu 2n, iar eroarea absolută la citire este de 0,2 cm?

R. 1,79 cm.

2.3. TITRĂRI ACIDO-BAZICE (CU SCHIMB DE PROTONI)

Concentrațiile diferitelor specii ce iau parte în reacții cantitative se modifică pe parcursul titrării. Procesele ce au loc în titrare pot fi urmărite după variația unei anumite funcții, dependentă de concentrația în titrant adăugat. Reprezentarea grafică a acestei dependențe poartă numele de curbă de titrare.

Se cunosc două tipuri importante de curbe de titrare.

— *Curbe de titrare liniare* în cazul cînd mărimea măsurată este proporțională cu concentrația substanței sau substanțelor ce iau parte la reacție.

— *Curbe de titrare logaritmice* atunci cînd mărimea măsurată este o funcție logaritmică de concentrație.

Titrările acido-bazice se bazează pe reacții de neutralizare și servesc la determinarea acizilor, bazelor sau în general a substanțelor care în soluție creează un mediu acid sau bazic.

2.3.1. Curbe de titrare acido-bazice (de neutralizare sau de pH)

Curbele de titrare acido-bazică reprezintă modul cum variază pH-ul sistemului analizat pe parcursul titrării (la diferite adausuri de titrant).

În titrimetria acido-bazică se folosesc și titrări instrumentale (titrare coulometrică, titrare conductometrică, titrare potențiometrică ș.a.).

Curbele acido-bazice au forme diferite după cum se titrează:

acizi tari cu baze tari	baze tari cu acizi tari
acizi tari cu baze slabe	baze tari cu acizi slabi
acizi slabi monovalenți cu baze tari	baze slabe monovalente cu acizi tari
acizi slabi polivalenți cu baze tari	baze slabe polivalente cu acizi tari
acizi slabi monovalenți cu baze slabe	baze slabe monovalente cu acizi slabi
amestecuri de acizi cu baze tari	amestecuri de baze cu acizi tari
săruri cu hidroliză acidă cu baze	săruri cu hidroliză bazică cu acizi

ș.a.

Curbele de titrare acido-bazică (pH în funcție de procent titrant sau de volum titrant) sînt curbe logaritmice ce prezintă o variație lentă la începutul și la sfîrșitul titrăii și un salt de pH la echivalență. Punctul de inflexiune al curbei corespunde pe ordonată pH-ului la echivalență, iar pe abscisă procentului sau volumului de titrant necesar reacției cantitative

Saltul la echivalență se delimitează în funcție de eroarea admisă în analiză și depinde de concentrația reactanților, de temperatură, de tăria acizilor și a bazelor.

Saltul la echivalență crește cu creșterea concentrației cu scăderea temperaturii și cu creșterea constantelor de disociere a acizilor și a bazelor.

Pentru acizii și bazele polivalente sau, în cazul amestecurilor de acizi sau de baze, se obțin în curba de titrare mai multe salturi corespunzătoare treptelor de titrare. De exemplu, pentru un acid polivalent H_mA, care posedă constantele parțiale de aciditate K_{a_1}, K_{a_2}, ..., K_{a_m}, condiția ca să apară salturi nete în curba de titrare este următoarea:

$$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} \geqslant 10^4; \ \frac{K_{a_2}}{K_{a_3}} \geqslant 10^4 \ldots \frac{K_{a_{(m-1)}}}{K_{a_m}} \geqslant 10^4.$$

Începînd de la treapta a treia de titrare, această condiție are numai o valabilitate teoretică deoarece la titrarea acizilor și bazelor polivalente, practic, se obțin numai două salturi nete în curba de titrare, în celelalte trepte de disociere acizii și bazele polivalente fiind electroliți foarte slabi.

Aplicațiile curbelor de titrare vor fi evidențiate în continuare prin rezolvarea unor probleme practice ale analizei volumetrice.

2.3.2. Indicarea punctului de echivalență

Una dintre problemele fundamentale ale volumetriei este decelarea cît mai exactă a punctului de echivalență.

În tritimetria acido-bazică se utilizează, în acest scop, atît *indicarea vizuală* (cu ajutorul anumitor substanțe chimice-indicatori), cît și *indicarea fizico-chimică* sau *instrumentală*.

În cadrul acestui capitol vom trata numai modul chimic de indicare al momentului echivalenței, urmînd ca în capitolul „Metode fizico-chimice de analiză" să fie prezentată și titrarea instrumentală.

Indicatorii sînt substanțe chimice care își schimbă o anumită proprietate (culoare, turbiditate, fluorescență ș.a.) în funcție de un anumit parametru variabil al sistemului (*p*H, pM, t.e.m. ș.a.)

Indicatorii chimici, pentru a putea fi utilizați la determinarea punctului de echivalență, trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

— să funcționeze reversibil;

— schimbarea proprietății să se facă într-un interval de *p*H, de *p*M, de t.e.m. ș.a. cît mai mic;

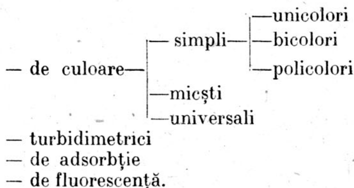
— să fie solubil în mediul sistemului titrat;

— să fie stabil în condițiile de lucru date;

— să aibă un potențial mare de schimbare a proprietății, încît să se utilizeze concentrații mici de indicator.

Indicatorii acido-bazici (*de p*H) sînt, de obicei, acizi sau baze slabe organice care suferă o schimbare sesizabilă în funcție de *p*H-ul mediului.

Clasificarea indicatorilor acido-bazici

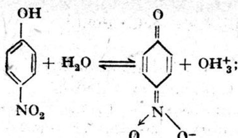


— turbidimetrici
— de adsorbție
— de fluorescență.

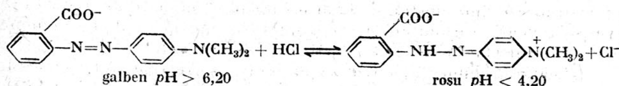
Cei mai utilizați sînt indicatorii acido-bazici de culoare.

Modificarea culorii acestor indicatori în funcție de *p*H a fost explicată în diverse moduri. Vom reține aici teoria cromoforo-ionică a lui *J. Stieglitz*, fiind cea mai completă. După această teorie, virajul culorii indicatorilor de *p*H este datorat unei modificări a structurii indicatorului, modificare ce are loc odată cu schimbarea gradului de disociere a acestuia. Pentru exemplificare s-au ales indicatorii: *p*-nitrofenolul, roșul de metil, metiloranjul și fenolftaleina.

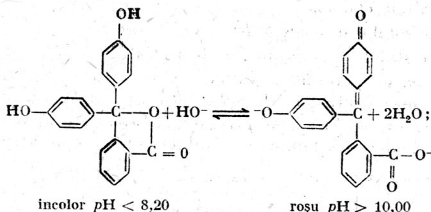
p-nitrofenol



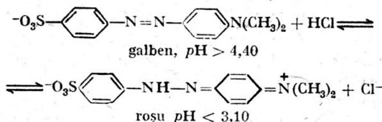
roşu de metil



fenolftaleina



metiloranjul



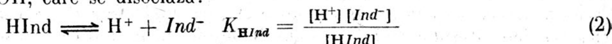
Indicatorii acido-bazici de culoare sînt deci acizi sau baze slabe organice a căror formă diasociată posedă o altă culoare şi o altă constituţie structurală decît forma nedisociată.

Domeniul de viraj al indicatorilor acido-bazici este intervalul de pH în limitele căruia se observă schimbarea proprietăţii indicatorului (de exemplu, culoarea).

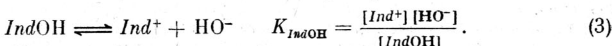
Locul intervalului de viraj în scara de pH și mărimea acestui interval depind de natura indicatorului și de condițiile de lucru.

Majoritatea indicatorilor acido-bazici au un interval de viraj de două unități pH.

Se vor considera doi indicatori, un acid slab HInd și o bază slabă IndOH, care se disociază:



$$\text{HInd} \rightleftharpoons H^+ + Ind^- \quad K_{HInd} = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]} \tag{2}$$



$$Ind\text{OH} \rightleftharpoons Ind^+ + HO^- \quad K_{Ind\text{OH}} = \frac{[Ind^+][HO^-]}{[Ind\text{OH}]}. \tag{3}$$

Ambele forme ale indicatorului sînt prezente în soluție, conform reacției reversibile, concentrațiile lor depinzînd de concentrația ionilor de hidrogen, respectiv de pH. Culoarea pe care ochiul o detectează depinde de raportul concentrațiilor celor două forme colorate, denumit raport de culoare.

Ochiul sesizează o culoare în prezența alteia atunci cînd forma care imprimă această culoare se găsește în proporție de minimum 9—10%.

Din echilibrele de mai sus, scoțînd raportul de culoare, se obține:

$$\frac{K_{HInd}}{[H^+]} = \frac{[Ind^-]}{[HInd]} = \frac{9}{91} \approx 10^{-1} \quad \text{sau: } pH = pK_{HInd} - 1 \tag{4}$$

$$\frac{K_{HInd}}{[H^+]} = \frac{[Ind^-]}{[HInd]} = \frac{91}{9} \approx 10 \quad \text{sau: } pH = pK_{HInd}{}^{+1} \tag{5}$$

$$\Delta pH \text{ (domeniul de viraj)} = pK_{HInd}{}^{+1} - pK_{HInd}{}^{+1} = 2 \text{ unități}$$

$$\frac{K_{Ind\text{OH}}}{[HO^-]} = \frac{[Ind^+]}{[Ind\,\text{OH}]} = \frac{9}{91} \approx 10^{-1} \quad \text{sau: } pOH = pK_{Ind\text{OH}} - 1;$$

$$\frac{K_{Ind\text{OH}}}{[HO^-]} = \frac{[Ind^+]}{[Ind\text{OH}} = \frac{91}{9} \approx 10 \quad \text{sau: } pOH = pK_{Ind\text{OH}} + 1;$$

$$pH = 14 - pK_{Ind\text{OH}} - 1$$

$$\Delta pH \text{ (domeniul de viraj)} = 14 - pK_{Ind\text{OH}} + 1 - 14 + pK_{Ind\text{OH}} + 1 = 2 \text{ unități.}$$

Schimbarea minimă de pH (ΔpH) necesară pentru a produce virajul indicatorilor este deci de două unități.

Exponentul indicatorului notat $pH_{1/2}$ este pH-ul la care raportul de culoare este egal cu unitatea.

$pH_{1/2} = pK_{HInd}$ pentru indicatorii acizi slabi;

$pH_{1/2} = 14 - pK_{Ind\text{OH}}$ pentru indicatorii baze slabe.

Punct de titrare (exponent sau indice de titrare) notat pT este pH-ul din interiorul domeniului de viraj la care ochiul observă cel mai bine schimbarea culorii.

Pentru foarte mulți indicatori pT-ul corespunde exponentului indicatorului și, în felul acesta, se situează la mijlocul domeniului de viraj.

În funcție de culorile celor două limite ale domeniului de viraj, pT-ul poate fi deplasat către una dintre aceste limite.

Alegerea indicatorilor. Pentru indicarea corectă a punctului de echivalență, indicatorul ar trebui să prezinte o schimbare netă chiar în acest moment. În realitate, majoritatea indicatorilor își schimbă o anumită proprietate a lor în apropierea punctului de echivalență, numit *punctul final* al titrării (pT). Datorită acestei diferențe de pH rezultă o anumită eroare în determinare, denumită *eroare de titrare* sau *eroare de indicator.* Alegerea indicatorului trebuie făcută în așa fel încît eroarea să fie cît mai mică.

La alegerea indicatorului cel mai potrivit într-o anumită titrare este necesar să se cunoască pe de o parte saltul de pH la echivalență, delimitat în funcție de eroarea admisă și pH-ul punctului de echivalență iar, pe de altă parte, mărimea domeniului de viraj și pT-ul indicatorilor.

Indicatorul va fi ales în așa fel, încît domeniul său de viraj să fie cuprins în domeniul de salt la echivalență, iar pT-ul indicatorului cît mai apropiat de pH-ul punctului de echivalență. În cazul în care nu se găsește un asemenea indicator se cere ca cel puțin una dintre limitele domeniului de viraj să fie inclusă în domeniul de salt.

Dacă saltul la echivalență este mare, posibilitatea ca indicatorii să corespundă condițiilor de selectare cerute este mai mare. La titrarea acizilor tari cu baze tari și invers, saltul la echivalență este mare și alegerea indicatorilor este mai simplă. În titrările acizilor slabi, bazelor slabe, sărurilor ș.a., saltul la echivalență fiind mic, alegerea indicatorilor este limitată.

În tabelul 2.2 sînt prezentați cîțiva indicatori acido-bazici de culoare dintre cei mai utilizați, cu unele caracteristici ale lor.

Tabelul 2.2

Indicatori acido-bazici frecvent utilizați

Indicatorul	Schimbarea culorii	Domeniul de viraj unități pH
Acid picric	incolor-galben	0,10— 0,80
Albastru de timol	roșu-galben	1,20— 2,80
2,6-dinitrofenol	incolor-galben	2,00— 4,00
galben de metil	roșu-galben	2,90— 4,00
albastru de bromfenol	galben-albastru	3,00— 4,60
metiloranj	roșu-galben	3,10— 4,40
roșu de metil	roșu-galben	4,40— 6,20
turnesol	roșu-albastru	4,50— 8,30
metil purpură	purpuriu-verde	4,80— 5,40
albastru de brom timol	galben-albastru	6,00— 7,60
roșu neutral	roșu-galben	6,80— 8,00
roșu fenol	galben-roșu	6,80— 8,40
fenolftaleină	incolor-roșu	8,30—10,00
timolftaleină	incolor-albastru	9,30—10,60
acidul trinitro-benzoic	incolor-portocaliu	12,00—13,50

Deoarece mărimea saltului la echivalență depinde de concentrația reactanților și de temperatură, se vor obține rezultate mai bune atunci cînd titrările se realizează cu soluții concentrate și la temperatura de lucru obișnuită.

2.3.3. **Eroare de indicator (de titrare)**

Deoarece punctul final al titrării nu coincide cu punctul de echivalență se introduce o eroare în analiză denumită *eroare de indicator* (de titrare). Eroarea absolută de indicator este definită prin consumul în plus sau în minus de reactiv datorat schimbării culorii indicatorului la un pH înaintea sau după pH-ul punctului de echivalență.

Pentru a se calcula *eroarea procentuală de titrare* ($e_r\%$) se ia în considerare reacția care are loc.

— *Titrarea acizilor tari monobazici cu baze tari monoacide*

Pentru $pT < pH_{echiv}$, eroarea are semnul minus (—)

$$e_r\% = -100\,\frac{V\cdot 10^{-pT}}{vC_{HA}} \tag{6}$$

în care:

$e_r\,\%$ este eroarea de indicator;
V — volumul final al soluției;
v — volumul inițial al soluției;
pT — pH-ul punctului de titrare;
C_{HA} — concentrația inițială a acidului;
$pT > pH_{ecihv}$, eroarea are semnul plus (+)

$$e_r\% = 100\,\frac{V\cdot 10^{-(14-pT)}}{v\cdot C_{BOH}} \tag{7}$$

în care:

$e_r\,\%$, V și v au semnificațiile de mai sus;
C_{BOH} este concentrația inițială a bazei.

— *Titrarea bazelor tari monoacide cu acizi tari monobazici*

$pT < pH_{echiv}$, eroarea are semnul plus (+)

$$e_r\% = 100\,\frac{V\cdot 10^{-pT}}{v\cdot C_{HA}} \tag{8}$$

$pT > pH_{echiv}$, eroarea are semnul minus (—)

$$e_r\% = -100\,\frac{V\cdot 10^{-(14-pT)}}{vC_{BOH}} \tag{9}$$

— *Titraeea acizilor slabi monobazici cu baze tari monoacide* $pT < < pH_{echiv}$, eroarea are semnul minus (—)

$$e_r\% = -100 \frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}} \tag{10}$$

în care:

K_a este constanta de disociere a acidului slab

$pT > pH_{echiv}$, eroarea are semnul plus (+)

$$e_r\% = 100 \frac{V \cdot 10^{-(14-pT)}}{v \cdot C_{BOH}} \cdot \tag{11}$$

— *Titrarea bazelor slabe monoacide cu acizi tari monobazici* $pT < pH_{echiv}$, eroarea are semnul plus (+)

$$e_r\% = 100 \frac{V \cdot 10^{-pT}}{v \cdot C_{HA}} \tag{12}$$

$pT > pH_{echiv}$, eroarea are semnul minus (—)

$$e_r\% = -100 \frac{10^{-(14-pT)}}{K_b + 10^{-(14-pT)}} \tag{13}$$

în care:

K_b este constanta de disociere a bazei slabe.

— *Titrarea acizilor slabi monobazici cu baze slabe monoacide.*

$pT < pH_{echiv}$, eroarea are semnul minus (—)

$$e_r\% = -100 \frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}} \tag{14}$$

$pT > pH_{echiv}$, eroarea are semnul plus (+)

$$e_r\% = 100 \frac{10^{-(14-pT)}}{K_b + 10^{-(14-pT)}} \tag{15}$$

în care: K_b este constanta de disociere a bazei slabe.

— *Titrarea bazelor slabe monoacide cu acizi slabi monobazici*

$pT < pH_{echiv}$, eroarea are semnul plus (+)

$$e_r\% = 100 \frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}} \tag{16}$$

$pT > pH_{echiv}$, eroarea are semnul minus (—)

$$e_r\% = -100 \frac{10^{-(14-pT)}}{K_b + 10^{-(14-pT)}} \tag{17}$$

— *Titrarea acizilor slabi polibazici* (H_mA) *cu baze tari monoacide* (BOH)

Pentru titrarea în treapta i:

$pT < pH_{echiv}$, eroarea are semnul minus (—)

$$e_r\% = -100 \frac{10^{-pT}}{K_{a_i} + 10^{-pT}} \quad (18)$$

$pT > pH_{echiv}$, eroarea are semnul plus (+)

$$e_r\% = 100 \frac{K_{a_{(i+1)}}}{K_{a_{(i+1)}} + 10^{-pT}}. \quad (19)$$

Pentru titrarea în treapta m

$pT < pH_{ehicv}$, eroarea are semnul minus (—)

$$e_r\% = -100 \frac{10^{-pT}}{K_{a_m} + 10^{-pT}} \quad (20)$$

$pT > pH_{echiv}$, eroarea are semnul plus (+)

$$e_r\% = 100 \frac{V \cdot 10^{-(14-pT)}}{v \cdot C_{BOH}} \quad (21)$$

— *Titrarea bazelor slabe poliacide* ($B(OH)_n$) *cu acizi tari monobazici* (HA).

Pentru titrarea în treapta i:

$pT < pH_{echiv}$, eroarea are semnul plus (+)

$$e_r\% = 100 \frac{K_{b_{(i+1)}}}{K_{b_{(i+1)}} + 10^{-(14-pT)}} \quad (22)$$

$pT > pH_{echiv}$, eroarea are semnul minus (—)

$$e_r\% = -100 \frac{10^{-(14-pT)}}{K_{b_i} + 10^{-(14-pT)}}. \quad (23)$$

Pentru ultima treaptă:

$pT < pH_{echiv}$, eroarea are semnul plus (+)

$$e_r\% = 100 \frac{V \cdot 10^{-pT}}{v \cdot C_{HA}} \quad (24)$$

$pT > pH_{echiv}$, eroarea are semnul minus (—)

$$e_r = -100 \frac{10^{-(14-pT)}}{K_{b_n} + 10^{-(14-pT)}}. \quad (25)$$

1. Se amestecă 10 cm³ dintr-o soluţie de acid clorhidric cu *p*H 2 cu 15 cm³ dintr-o soluţie de hidroxid de sodiu cu *p*H 9. Ce caracter are soluţia? Nu se iau în considerare factorii de activitate.

Rezolvare:

$[HCl] = [H^+] = 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$

$[NaOH] = [HO^-] = 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$

$10 \cdot 10^{-2} = 10^{-1}$ miliechivalenţi HCl

$15 \cdot 10^{-5} = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ miliechivalenţi NaOH.

$$\frac{10^{-1} - 1{,}5 \cdot 10^{-4}}{25} = 3{,}994 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}\ \text{HCl în exces}$$

$pH = 3 - \log\ 3{,}994 = 2{,}40$ (caracter acid).

2. Ce volum de soluţie de acid sulfuric $5 \cdot 10^{-2}$ m este necesar pentru a neutraliza total carbonatul de calciu dintr-o probă de 0,1724 g ce conţine 25,00% carbonat? Se dau: $M_{CaCO_3} = 100$; $M_{H_2SO_4} = 98$.

Rezolvare:



$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + CO_2$

$$\frac{0{,}1724 \cdot 25}{100} = 0{,}0431\ g\ CaCO_3$$

$$\frac{98 \cdot 0{,}0431}{100} = 0{,}0422\ g\ H_2SO_4$$

$$\frac{0{,}0422 \cdot 1\,000}{98 \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 8{,}62\ cm^3\ \text{soluţie}\ H_2SO_4.$$

3. *p*H-ul unei soluţii provenite prin titrarea a 50 cm³ soluţie de acid clorhidric 10^{-1} n cu o soluţie de hidroxid de sodiu $2 \cdot 10^{-1}$ n este 5. Ce volum din soluţia de hidroxid de sodiu s-a adăugat? Nu se ia în considerare variaţia de volum.

Rezolvare:

$pH = 5;\ [H^+] = 10^{-5}$

Procentul de acid clorhidric netitrat se notează x:

$10^{-5} = \frac{10^{-1} x}{100}$; $x = 10^{-2}\%$ acid clorhidric netitrat ceea ce corespunde la 99,99% din soluţie de hidroxid de sodiu adăugat.

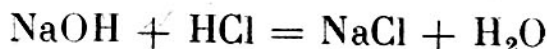
$$\frac{99{,}99 \cdot 25}{100} = 24{,}9975\%\ cm^3\ \text{soluţie NaOH}\ 2 \cdot 10^{-1}\ n.$$

4. Un material conține 40% hidroxid de sodiu și 20% oxid de calciu. Ce volum de acid clorhidric $2,5 \cdot 10^{-1}$ n este necesar pentru a neutraliza 0,2500 g din acest material ? Se dau: $M_{HCl} = 35,457$; $M_{NaOH} = 40$; $M_{CaO} = 56$.

Rezolvare:

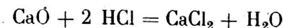
$$\frac{0,2500 \cdot 40}{100} = 0,1000 \text{ g NaOH}$$

$$\frac{0,2500 \cdot 20}{100} = 0,0500 \text{ g CaO}$$



$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

$$\frac{36,457 \cdot 0,1}{40} = 0,0911 \text{ g HCl}$$



$$CaO + 2\ HCl = CaCl_2 + H_2O$$

$$\frac{2 \cdot 36,45 \cdot 0,0500}{56} = 0,0651 \text{ g HCl}$$

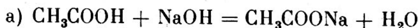
$$0,0911 + 0,0651 = 0,1562 \text{ g HCl}$$

$$\frac{0,1562 \cdot 1\,000}{2,5 \cdot 10^{-1} \cdot 36,457} = 17,14 \text{ cm}^3 \text{ soluție HCl.}$$

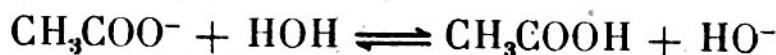
5. O probă de 0,4000 g ce conține acid acetic 15% este titrată cu o soluție de hidroxid de sodiu 10^{-1} m. Volumul soluției la punctul de echivalență este de 100 cm³.

a) Să se calculeze pH-ul la echivalență. b) Dacă se oprește titrarea la un pH cu 0,50 unități mai mare decît pH-ul la echivalență să se calculeze procentul de bază adăugat în exces.
Se dă: $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$

Rezolvare:



a) $CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$



$$CH_3COO^- + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + HO^-$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} K_a}{C_{CH_3COONa}}}$$

$$\frac{0,4000 \cdot 15}{100} = 0,0600 \text{ g acid acetic la } 100 \text{ cm}^3 = 0,6000 \text{ g} \cdot l^{-1}$$

$$[CH_3COOH]_0 = \frac{0,600}{600} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$[CH_3COONa]_{echiv} = [CH_3COOH]_0 = 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 2 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}}} = 4,47 \cdot 10^{-9}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$pH = 9 - \log 4,47 = 8,35$$

b) $pH_{final} = 8,35 + 0,50 = 8,85$

$$pOH = 14,00 - pH = 14,00 - 8,85 = 5,15$$

$$[NaOH] = [HO^-] = 10^{-5,15} = 7,08 \cdot 10^{-6}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$\frac{7,08 \cdot 10^{-6} \cdot 100}{10^{-1}} = 7,08 \cdot 10^{-3}\%\ \text{NaOH în exces.}$$

6. Se consideră două soluții de acid clorhidric, de concentrație 1 m și respectiv 10^{-1} m. Se titrează cu o soluție de hidroxid de sodiu 1 m și respectiv 10^{-1} m. Să se calculeze pH-urile la următoarele adaosuri de bază: 0%; 10%; 50%; 90%; 99%; 99,9%; 99,99%; 100%; 100,01%; 100,1%; 101% și 110%.

Să se traseze curbele de titrare în cele două cazuri și să se delimiteze saltul la echivalență pentru $e_r = \pm 0,10\%$ și $e_r = \pm 1,00\%$.

Rezolvare:

Curba de titrare este prezentată în fig. 2.1.

% NaOH	pH	
	1 m	10^{-1} m
0	0,00	1,00
10	0,09	1,09
50	0,48	1,48
90	1,28	2,28
99	2,30	3,30
99,9	3,30	4,30
99,99	4,30	5,30
100	7,00	7,00
100,01	9,70	8,70
100,1	10,70	9,70
101	11,70	10,70
110	12,68	11,68

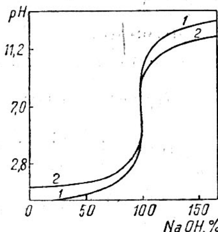


Fig. 2.1. Titrarea acidului clorhidric cu hidroxid de sodiu: 1 — soluții 1 m; 2 — soluții 10^{-1} m.

Modul de calcul

Pentru 90% NaOH adăugat:

10% HCl netitrat

$$C_{HCl} = C_{NaOH} = 1: [H^+] = [HCl] = \frac{10 \cdot 1}{100} \cdot \frac{1\,000}{1\,900} = \frac{1}{19};$$

$$pH = \log 19 = 1,28$$

$$C_{HCl} = C_{NaOH} = 10^{-1}: [H^+] = [HCl] = \frac{10 \cdot 10^{-1}}{100} \cdot \frac{1\,000}{1\,900} = \frac{1}{190};$$

$$pH = \log 190 = 2,28$$

$$C_{HCl} = C_{NaOH} = 1 \begin{cases} \text{pentru } e_r = \pm 0,10\%, & \Delta pH_{echiv} = 7,40 \\ \text{pentru } e_r = \pm 1,00\%, & \Delta pH_{echiv} = 9,40 \end{cases}$$

$$C_{HCl} = C_{NaOH} = 10^{-1} \begin{cases} \text{pentru } e_r = \pm 0,10\%, & \Delta pH_{echiv} = 5,40 \\ \text{pentru } e_r = \pm 1,00\%, & \Delta pH_{echiv} = 7,40. \end{cases}$$

7. Se iau 10 cm^3 dintr-o soluție de acid clorhidric 1 n și se diluează la 100 cm^3. Se titrează cu o soluție de hidroxid de sodiu 10^{-1} n. Să se calculeze pH-ul la următoarele adaosuri de hidroxid:

0,00; 25,00; 50,00; 75,00; 99,50; 100,00; 100,50 și 125 cm^3, pentru temperaturile de 22°C și 100°C. Să se delimiteze saltul la echivalență pentru $e_r = \pm 0,50\%$. Se dau: $K_{H_2O\,(22°C)} = 10^{-14}$ și $K_{H_2O\,(100°C)} = 73.10^{-14}$.

Rezolvare:

Modul de calcul

Pentru 99,50 cm^3 hidroxid de sodiu adăugat;

$$[H^+] = [HCl] = \frac{10}{199,50} - \frac{99,50 \cdot 10^{-1}}{199,50} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{199,50}$$

$$pH = 2 - \log 5 + 199,5 = 3,60.$$

Volum trant cm^3	pH	
	22°C	100°C
0,00	1,00	1,00
25,00	1,23	1,23
50,00	1,48	1,48
75,00	2,85	2,85
99,50	3,60	3,60
100,00	7,00	6,07
100,50	10,40	8,54
125,00	11,30	9,44

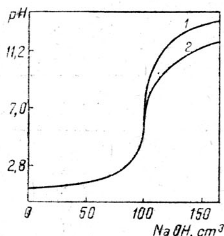


Fig. 2.2. Titrarea acidului clorhidric cu hidroxid de sodiu: 1 — la 22°C; 2 — la 100°C.

Pentru 100,50 cm^3 hidroxid de sodiu adăugat;

$$[HO^-] = [NaOH] = \frac{0{,}50 \cdot 10^{-1}}{200{,}50} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{200{,}50}$$

$pOH = -0{,}70 + 2 + 2{,}30 = 3{,}60$;

$pH = 14 - 3{,}60 = 10{,}40$ (la 22°C)

$pH = 12{,}14 - 3{,}60 = 8{,}54$ (la 100°C)

pentru $e_r = \pm 0{,}50$, $\Delta pH_{echiv} = 6{,}80$ (la 22°C)

pentru $e_r = \pm 0{,}50$, $\Delta pH_{echiv} = 4{,}94$ (la 100°C).

Curbele de titrare sînt prezentate în fig. 2.2.

8. 25 cm^3 soluție hidroxid de sodiu $4 \cdot 10^{-1}$ m a fost diluată la 100 cm^3. Se titrează cu o soluție de acid clorhidric 10^{-1} n. Să se traseze curba de titrare la 22°C și să se spună care este ΔpH_{echiv} pentru $e_r = \pm 0{,}40\%$ și $e_r = \pm 1{,}00\%$.

Rezolvare:

Modul de calcul

Pentru 99,60% acid clorhidric adăugat:

$$[HO^-] = [NaOH] = \frac{0{,}40}{100} \cdot \frac{25 \cdot 4 \cdot 10^{-1}}{100} \cdot \frac{100}{169{,}90} = \frac{4 \cdot 10^{-2}}{199{,}60}$$

$pOH = -\log 4 + 2 + \log 199{,}60 = 3{,}70$

$pH = 10{,}30$.

%HCl	pH
0,00	13,00
10,00	12,91
50,00	12,52
99,00	10,70
99,60	10,30
100,00	7,00
100,40	3,70
101,00	3,30
150,00	1,70

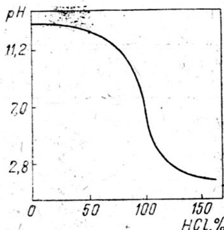


Fig. 2.3. Titrarea hidroxidului de sodiu cu acid clorhidric.

Pentru 100,40% acid clorhidric adăugat:

$$[H^+] = [HCl] = \frac{0,40 \cdot 10^{-1}}{100} \cdot \frac{100}{200,40} = \frac{4 \cdot 10^{-2}}{200,40}$$

$$pH = -0,60 + 2 + 2,30 = 3,70$$

pentru $e_r = \pm 0,40$, $\Delta pH = 6,60$

pentru $e_r = \pm 1,00$, $\Delta pH = 7,40$.

Curba de titrare este prezentată în fig. 2.3.

9. Se titrează cu o soluție de hidroxid de sodiu 1 n, 100 cm^3 dintr-o soluție a unui acid slab HA_1 de concentrație 1 n. Constanta de disociere K_{a_1} are valoarea 10^{-4}. Să se traseze curba de titrare și să se delimiteze saltul la echivalență pentru eroare de $\pm$ 1%.

Să se traseze curba de titrare și să se determine ΔpH pentru aceeași precizie pentru un acid HA_2 cu $K_{a_2} = 10^{-7}$, celelalte condiții rămînînd aceleași.

Rezolvare:

Volum titrant, cm^3	Relație de calcul	pH	
		$K_{a_1} = 10^{-4}$	$K_{a_2} = 10^{-7}$
0,00	$[H^+] = \sqrt{C_{HA} K_a}$	2,50	4,00
2,00	$[H^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{BA}}$	3,40	6,40
5,00	$[H^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{BA}}$	4,00	7,00
9,00	$[H^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{BA}}$	4,95	7,95
10,00	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{C_{BA}}}$	8,48	9,98
11,00	$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[HO^-]} = \frac{10^{-14}}{[NaOH]}$	11,96	11,96
12,00	$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[HO^-]} = \frac{10^{-14}}{[NaOH]}$	12,26	12,26

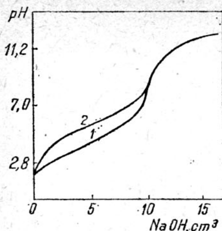


Fig. 2.4. Titrarea unui acid slab cu hidroxid de sodiu: 1 — $K_{a1} = 10^{-4}$; 2 — $K_{a2} = 10^{-7}$.

Curbele de titrare sînt prezentate în fig. 2.4.

Acid HA_1: pentru $e_r = \pm 1{,}00\%$, $\Delta pH_{echiv} = 7{,}01$

Acid HA_2: pentru $e_r = \pm 1{,}00\%$, $\Delta pH_{echiv} = 4{,}01$.

Precizia determinării acidului HA_2 este mai mică decît a acidului HA_1.

10. Să se calculeze panta curbei de titrare, la titrarea unui acid slab HA cu o bază tare BOH și să se găsească valoarea sa minimă.

Rezolvare:

Se iau *a* mmoli din acidul HA și *b* mmoli din baza BOH:

$$[HA] = \frac{a}{v} - \frac{b}{v} = \frac{(a-b)}{v}, \text{ iar: } [A^-] = \frac{b}{v}$$

unde v este volumul soluției.

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a \frac{(a-b)}{b}, \text{ iar: } pH = pK_a - \log \frac{(a-b)}{b}.$$

Diferențiid se obține panta curbei,

$$\frac{dpH}{db} = \frac{a}{b(a-b)}$$

Valoarea minimă a pantei se află prin diferențierea expresiei de mai sus și egalarea cu zero:

$$\frac{d^2 pH}{db^2} = -\frac{a(a-2b)}{b^2(a-b)^2} = 0.$$

Rezultă: $a(a-2b) = 0$ de unde: $a = 0$, sau: $(a-2b) = 0$; $b = \frac{a}{2}$.

11. Să se calculeze eroarea procentuală la titrarea unei soluții de acid clorhidric $2 \cdot 10^{-1}$ *n* cu o soluție de hidroxid de sodiu, de aceeași concentrație, pînă la $pH = 9$. Care va fi eroarea în cazul în care concentrația soluției de hidroxid de sodiu este de două ori mai mare, iar *p*H-ul 11?

Rezolvare:

$pH = 9$; $pOH = 5$; $[NaOH] = [HO^-] = 10^{-5}$.

Se notează prin x, procentul de hidroxid de sodiu adăugat în exces.

$$10^{-5} = \frac{2 \cdot 10^{-1}\, x}{100} \cdot \frac{1\,000}{2\,000 + 10\,x}; \quad x = 10^{-2}$$

$e_r = x = 10^{-2}$ %

$pH = 11$; $pOH = 3$; $[NaOH] = [HO^-] = 10^{-3}$

$$10^{-3} = \frac{4 \cdot 10^{-1}\, x}{100} \cdot \frac{1\,000}{1\,500 + 5\,x}; \quad x = 0{,}38$$

$e_r = x = 0{,}38\%$.

12. Se titrează 5 cm³ dintr-o soluţie de amoniac 6,12% ($\rho = 0{,}973$ g/cm³) cu o soluţie de acid clorhidric 1 n. Să se calculeze volumul de titrant şi pH-ul la echivalenţă. Se dau: $M_{HCl} = 36{,}457$; $M_{NH_3} = 17$; $K_{b_{(NH_3)}} = 2 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare:

$$[NH_3] = \frac{6{,}12 \cdot 1\,000 \cdot 0{,}973}{100 \cdot 17} = 3{,}50 \text{ mol} \cdot l^{-1}$$



$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

$$v_{HCl} = \frac{5 \cdot 3{,}50}{1} = 17{,}50 \text{ cm}^3$$

$$[H^+]_{echiv} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_{BA}}{K_b}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 3{,}50 \cdot 5}{2 \cdot 10^{-5} \cdot 22{,}50}} = 1{,}97 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$pH = -\log 1{,}97 \cdot 10^{-6} = 5{,}71$.

13. Se ia o probă de 12,50 cm³ dintr-o soluţie de acetat de sodiu $4 \cdot 10^{-1}$ m şi se diluează la 50 cm³. Se titrează cu o soluţie de acid clorhidric 10^{-1} n. Să se calculeze pH-ul la următoarele volume de titrant adăugat: 0,00; 25,00; 50,00 şi 75,00 cm³.

a) Care sînt condiţiile optime de titrare?

b) Ce eroare se introduce dacă punctul de echivalenţă este determinat cu un indicator ce are $pT = 3{,}70$? Se dă: $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$

Rezolvare:

Volum titrant	Relaţie de calcul	pH
0,00	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} K_a}{C_{BA}}}$	8,85
25,00	$[H^+] = K_a \frac{C_{HA}}{C_{BA}}$	4,70
50,00	$[H^+] = \sqrt{K_a C_{HA}}$	3,00
75,00	$[H^+] = \frac{v C_{HA}}{V}$	1,70

Modul de calcul

Pentru 0,00 cm^3 de acid clorhidric adăugat:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 2 \cdot 10^{-5} \cdot 50}{12,50 \cdot 4 \cdot 10^{-1}}} = 1,41 \cdot 01^{-9} \text{ m}$$

$pH = 8,85$.

Pentru 25,00 cm^3 de acid clorhidric adăugat:

$$[H^+] = 2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{25 \cdot 10^{-1}}{75} \cdot \frac{75}{2,5} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

$pH = 4,70$.

Pentru 50,00 cm^3 de acid clorhidric adăugat:

$$[H^+] = \sqrt{2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{50 \cdot 10^{-1}}{100}} = 10^{-3} \text{ m}$$

$pH = 3,00$.

Pentru 75,00 cm^3 de acid clorhidric adăugat:

$$[H^+] = \frac{25 \cdot 10^{-1}}{125} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$pH = 1,70$.

$$e_a = [CH_3COO^-]_{\text{netitrat}} = \frac{K_a[CH_3COOH]}{[H^+]}$$ (eroarea are semnul minus)

$$[CH_3COOH] = C_0 \frac{v}{V} - e_a; \quad [H^+] = 10^{-pT}$$

$$e_a = K_a \frac{C_0 \frac{v}{V} - e_a}{10^{-pT}}; \qquad e_a = \frac{K_a C_0 \frac{v}{V}}{10^{-pT} + K_a}$$

$$e_r = -100 \frac{K_a}{10^{-pT} + K_a} = -100 \frac{2 \cdot 10^{-5}}{10^{-3,70} + 2 \cdot 10^{-5}} = -9,09\%.$$

14. La titrarea a 25 cm^3 dintr-o soluție de amoniac cu o soluție de acid clorhidric aproximativ 10^{-2} n, cu factorul de corecție 1,0102, s-a obținut un salt la echivalența $\Delta pH = 5,70$ (între limitele de pH 8,70—3,00) pentru o eroare de titrare de $\pm$ 1,00%. Se dă: $K_{b(NH_3)} = 2 \cdot 10^{-5}$. Să se calculeze:

a) Concentrația soluției de amoniac; b) Cantitatea de amoniac în grame; c) pH-ul soluției la echivalență; d) Volumul de soluție de acid clorhidric la echivalență; e) Care dintre indicatorii fenolftaleină, metiloranj, roșu de metil se va folosi la titrare? Nu se va face corecția de volum.

Rezolvare:

a) $$10^{-8,70} = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}; \quad \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{10^{-8,70} \cdot 2 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} = 4$$

$$[NH_4^+] = \frac{99 \cdot 10^{-2} \cdot 1{,}0102}{100} = 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$[NH_3] = \frac{10^{-2}}{4} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$$

b) $\frac{2{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 17{\cdot}25}{1\,000} = 1{,}0625 \cdot 10^{-3}$ g amoniac

c) $[H^+]_{echiv} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} C_{BA}}{K_b}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-5}}} = 1{,}12 \cdot 10^{-6}$

$pH = 5{,}95.$

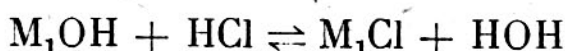
d) $v_{HCl} = \frac{25 \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = 6{,}25\ cm^3$

e) $pT_{(fenolftaleină)} = 9$; $pT_{(metiloranj)} = 4$; $pT_{(roșu\ de\ metil)} = 4{,}8$

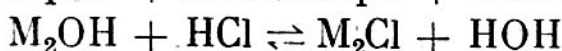
pT-ul cel mai apropiat de pH-ul la echivalență este cel al **roșului de metil**.

15. Se titrează o soluție ce conține doi hidroxizi slabi monovalenți M_1OH și M_2OH ce se găsesc în concentrații egale ($2 \cdot 10^{-1}$ m) cu o soluție de acid clorhidric 10^{-1} m. a) Cîte trepte conține curba de titrare? b) La ce pH începe titrarea bazei M_2OH? c) Cum se poate mări constanta de disociere a bazei M_2OH? Se dau: $K_{b_1} = 10^{-3}$; $K_{b_2} = 10^{-8}$.

Rezolvare:



$$M_1OH + HCl \rightleftharpoons M_1Cl + HOH$$



$$M_2OH + HCl \rightleftharpoons M_2Cl + HOH$$

% HCl	Relații de calcul	pH
0	$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_{b_1} C_{M_1OH}}}$	12,15
50	$[H^+] = \frac{K_{H_2O} \cdot C_{M_1Cl}}{K_{b_1} \cdot C_{M_1OH}}$	11,00
90	„	10,05
100	$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_{b_1} K_{b_2}}}$	8,50
150	$[H^+] = \frac{K_{H_2O} C_{M_2Cl}}{K_{b_2} C_{M_2OH}}$	6,00
190	„	5,05
200	$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_{M_2Cl}}{K_{b_2}}}$	3,59
210	$[H^+] = \frac{v \cdot C_{HCl}}{V}$	2,49

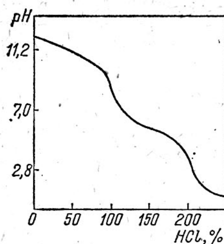


Fig. 2.5. Titrarea unui amestec de două baze slabe cu acid clorhidric.

Curba de titrare este prezentată în fig. 2.5.

Modul de calcul

a) Pentru 0% titrant adăugat;

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-1}}} = 7{,}13 \cdot 10^{-13}$$

$pH = 12{,}15$

Pentru 50% titrant adăugat:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}; \quad pH = 11$$

Pentru 90% titrant adăugat:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} \cdot \frac{90}{10}; \quad pH = 10{,}05$$

Pentru 100% titrant adăugat:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{10^{-3} \cdot 10^{-8}}} = 10^{-8{,}5}; \quad pH = 8{,}50$$

Pentru 150% titrant adăugat:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-8}} = 10^{-6}; \quad pH = 6{,}00$$

Pentru 190% titrant adăugat:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-8}} \cdot \frac{90}{10} = 9 \cdot 10^{-6}; \quad pH = 5{,}05.$$

Pentru 200% titrant adăugat:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{10^{-8} \cdot 3}} = 2{,}58 \cdot 10^{-4}; \quad pH = 3{,}59.$$

Pentru 210% titrant adăugat:

$$[H^+] = \frac{10 \cdot 10^{-1}}{100} \cdot \frac{1\,000}{3\,100}; \quad pH = 2{,}49$$

b) $$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_{b_2} C_{M_2OH}}} = \frac{10^{-14}}{\sqrt{10^{-8} \cdot 2 \cdot 10^{-1}}}; \quad pH = 9{,}65.$$

c) Constantele de disociere ale bazelor slabe se pot mări prin înlocuirea solventului cu un solvent care are un caracter acid mai pronunțat sau prin creșterea tăriei ionice a soluției.

16. Pentru determinarea unui acid slab HA conținut într-un material se ia o probă de 1,0000 g care după dizolvare este titrată cu soluție de hidroxid de sodiu $2 \cdot 10^{-1}$ m. pH-ul la echivalentă este 8,00, iar cînd jumătate din cantitate de acid a fost neutralizată devine 3,70.

Să se calculeze procentul de acid din probă. Se dă: $M_{HA} = 46$.

Rezolvare:

50% acid HA neutralizat

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[NaA]}; \quad 10^{-3,70} = K_a \frac{50}{50}; \quad K_a = 2 \cdot 10^{-4}$$

La echivalență

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{C_{NaA}}}; \quad 10^{-8,00} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 2 \cdot 10^{-4}}{C_{NaA}}};$$

$$C_{NaA} = \frac{2 \cdot 10^{-18}}{10^{-16}} = 2 \cdot 10^{-2}$$

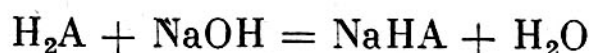
$$46 \cdot 2 \cdot 10^{-2} = 0,9200 \text{ g}$$

$$\frac{0,9200 \cdot 100}{1,0000} = 92\%.$$

17. O probă de 50 cm³ dintr-o soluție de acid slab bibazic 10^{-1} m este titrată cu o soluție de hidroxid de sodiu 10^{-1} m. Să se calculeze pH-ul la cele două puncte de echivalență. Se dau: $K_{a_1} = 10^{-3}$; $K_{a_2} = 10^{-7}$.

Rezolvare:

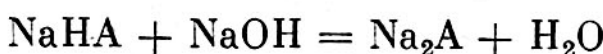
La primul punct de echivalență:



$$H_2A + NaOH = NaHA + H_2O$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}} = \sqrt{10^{-3} \cdot 10^{-7}} = 10^{-5}; \quad pH = 5.$$

La al doilea punct de echivalență:



$$NaHA + NaOH = Na_2A + H_2O$$

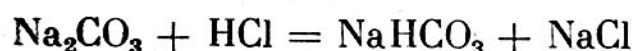
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} K_{a_2}}{[A^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-7}}{\frac{10^{-1}}{3}}} = 1,73 \cdot 10^{-10}; \quad pH = 9,76,$$

18. Se dizolvă 2,7 mmoli de carbonat de sodiu în 90 cm^3 soluție și se titrează cu o soluție de acid clorhidric 10^{-1} n. Să se calculeze pH-ul la cele două puncte de echivalență. Se dau: $K_{a_1} = 4{,}30 \cdot 10^{-7}$; $K_{a_2} = 5{,}6 \cdot 10^{-11}$.

Rezolvare:

$$[Na_2CO_3] = \frac{2{,}7}{90} = 3 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}.$$

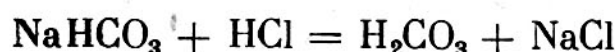
La primul punct de echivalență:



$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} = \sqrt{4{,}30 \cdot 10^{-7} \cdot 5{,}6 \cdot 10^{-11}} = 4{,}91 \cdot 10^{-9}; \quad pH = 8{,}31$$

La al doilea punct de echivalență:



$$NaHCO_3 + HCl = H_2CO_3 + NaCl$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1}C_{H_2CO_3}} = \sqrt{4{,}30 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{3 \cdot 10^{-2}}{3}} = 6{,}56 \cdot 10^{-5}; \quad pH = 4{,}18.$$

19. O probă de 20 cm^3 dintr-o soluție ce conține amoniac și clorură de amoniu se titrează cu o soluție de acid clorhidric $2 \cdot 10^{-1}$ n. pH-ul soluției inițiale este 10. Pentru titrare se întrebuințează 10 cm^3 din soluția de acid clorhidric .a) Să se calculeze concentrația clorurii de amoniu din amestecul tampon dat. b) Care este pH-ul soluției după titrare. Se dă: $K_{b(NH_3)} = 2 \cdot 10^{-5}$; $M_{NH_3} = 17$.

Rezolvare:

a) $$\frac{17 \cdot 2 \cdot 10^{-1} \cdot 10}{1\,000} = 0{,}0340\ g\ amoniac$$

$$[NH]_3 = \frac{0{,}0340 \cdot 1\,000}{20 \cdot 17} = 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}[NH_4^+]}{K_b[NH_3]}; \quad 10^{-10} = \frac{10^{-14} \cdot [NH_4^+]}{2 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}; \quad [NH_4^+] = 2 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$$

b) $$[NH_4^+]_t = 10^{-1} + 2 \cdot 10^{-2} = 1{,}2 \cdot 10^{-1}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_{NH_4^+}}{K_b}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-1} \cdot 2}{2 \cdot 10^{-5} \cdot 3}} = 6{,}30 \cdot 10^{-6};$$

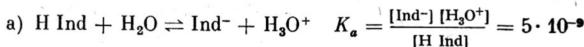
$$pH = 5{,}20.$$

20. Se consideră un indicator acido-bazic ce are $K_a = 5 \cdot 10^{-9}$.

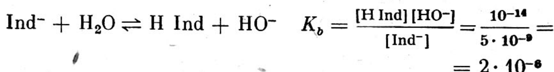
a) Să se arate, pe baza echilibrului protolitic, care dintre cele două forme (acidă sau bazică) funcționează ca indicator.

b) Să se calculeze domeniul de viraj și pT-ul indicatorului.

Rezolvare:



a) $H\,Ind + H_2O \rightleftharpoons Ind^- + H_3O^+ \quad K_a = \frac{[Ind^-]\,[H_3O^+]}{[H\,Ind]} = 5 \cdot 10^{-9}$



$Ind^- + H_2O \rightleftharpoons H\,Ind + HO^- \quad K_b = \frac{[H\,Ind]\,[HO^-]}{[Ind^-]} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-9}} =$

$= 2 \cdot 10^{-6}$

Este un indicator bază slabă.

b) $K_b = [HO^-]\frac{[H\,Ind]}{[Ind^-]}$;

$2 \cdot 10^{-6} = [HO^-] \cdot 10; \quad 5{,}70 = p\mathrm{OH} - 1; \quad 5{,}70 = 14 - p\mathrm{H} - 1$

$2 \cdot 10^{-6} = [HO^-] \cdot 10^{-1}; \quad 5{,}70 = p\mathrm{OH} + 1; \quad 5{,}70 = 14 - p\mathrm{H} + 1$

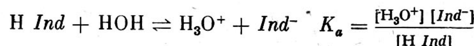
$\Delta p\mathrm{H} = 9{,}30 - 7{,}30 = 2$

$p\mathrm{T} = p\mathrm{H}_{1/2} = 14 - 5{,}70 = 8{,}30.$

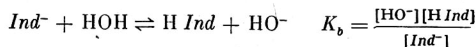
21. Care sînt constantele K_a și K_b ale metiloranjului știind că pT-ul indicatorului este 4 și corespunde la un raport de culoare

$[H\,Ind]/[Ind^-] = \frac{1}{4}$.

Rezolvare:



$H\,Ind + HOH \rightleftharpoons H_3O^+ + Ind^- \quad K_a = \frac{[H_3O^+]\,[Ind^-]}{[H\,Ind]}$



$Ind^- + HOH \rightleftharpoons H\,Ind + HO^- \quad K_b = \frac{[HO^-]\,[H\,Ind]}{[Ind^-]}$

$\frac{K_b}{[HO^-]} = \frac{[H\,Ind]}{[Ind^-]}$

$pK_b = p\mathrm{OH} - \log\frac{1}{4} = 14 - p\mathrm{T} + \log 4 = 10{,}60; \quad K_b = 10^{-10{,}60} =$

$= 2{,}51 \cdot 10^{-11}$

$K_a K_b = 10^{-14}; \quad K_a = \frac{10^{-14}}{2{,}51 \cdot 10^{-11}} = 3{,}98 \cdot 10^{-4}.$

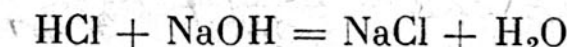
22. Se ia o probă de 25 cm^3 dintr-o soluție preparată prin amestecarea a 1,05 cm^3 soluție de acid clorhidric 36,46% ($\rho = 1{,}18$) și 24,95 cm^3 de soluție de clorură de amoniu $2 \cdot 10^{-1}$ m. Se titrează cu o soluție de

hidroxid de sodiu 10^{-1} n. a) Să se calculeze pH-ul la cele două puncte de echivalență și b) să se calculeze eroarea ce se introduce la titrarea celor doi componenți ai soluției. Se dă: $K_{b(NH_3)} = 2 \cdot 10^{-5}$; $M_{HCl} = 36{,}457$.

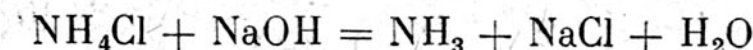
Rezolvare:

Curba de titrare va conține două salturi: primul corespunzător titrării acidului clorhidric, al doilea corespunzător titrării clorurii de amoniu.

a) Reacțiile de titrare sînt:



$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$



$$NH_4Cl + NaOH = NH_3 + NaCl + H_2O$$

$$[HCl] = \frac{36{,}46 \cdot 1{,}05 \cdot 1{,}18 \cdot 1\,000}{100 \cdot 25 \cdot 36{,}46} = 5 \cdot 10^{-1}$$

La primul punct de echivalență se titrează practic total acidul clorhidric. Soluția conține clorură de sodiu, fără hidroliză și clorură de amoniu care hidrolizează.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} C_{NH_4^+}}{K_b}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{2 \cdot 10^{-5} \cdot 6}} = 4{,}08 \cdot 10^{-6}; \quad pH = 5{,}39.$$

La al doilea punct de echivalență, soluția conține clorură de sodiu și amoniac:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_b C_{NH_3}}} = \frac{10^{-14}}{\sqrt{2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{2 \cdot 10^{-1}}{8}}} = 1{,}41 \cdot 10^{-11}; \quad pH = 10{,}85.$$

b) Eroarea la determinarea acidului clorhidric:

$$e_r = -100 \frac{4{,}08 \cdot 10^{-6} - 10^{-7}}{\frac{5 \cdot 10^{-1}}{6}} = -5 \cdot 10^{-3}\%.$$

Eroarea la determinarea clorurii de amoniu:

$$e_r = 5 \cdot 10^{-3}\%.$$

23. a) Care dintre cei trei indicatori uzuali: metiloranjul, roșul de metil și fenolftaleina se va utiliza la titrarea unei soluții de carbonat de sodiu 10^{-1} n cu o soluție de acid clorhidric 10^{-1} n, atunci cînd titrarea are loc pînă la carbonat acid de sodiu? b) dar cînd se titrează pînă la acid carbonic? c) Să se calculeze eroarea de titrare la decelarea celui de al doilea punct de echivalență în prezență de roșu de metil. Se dau:

$K_{a_1} = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$; $K_{a_2} = 5{,}6 \cdot 10^{-11}$.

Rezolvare:

a) La primul punct de echivalență:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} = \sqrt{4{,}3\cdot 10^{-7}\cdot 5{,}6\cdot 10^{-11}} = 4{,}91\cdot 10^{-9}; \quad pH = 8{,}31.$$

Se va utiliza fenolftaleina deoarece are $pT = 9$.

b) La al doilea punct de echivalență, titrarea pînă la acid carbonic:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1}C_{H_2CO_3}} = \sqrt{4{,}3\cdot 10^{-7}\cdot \frac{10^{-1}}{3}} = 1{,}20\cdot 10^{-4}; \quad pH = 3{,}92.$$

Cel mai indicat este metiloranjul deoarece are $pT = 4{,}00$.

Se poate utiliza și roșul de metil cu $pT = 4{,}80$, dar eroarea de indicator va fi mai mare.

c) $pT > pH_{echiv}$, eroarea va avea semnul minus:

$$e_r = -100\,\frac{K_{a_1}}{K_{a_1} + 10^{-pT}} = -100\,\frac{4{,}3\cdot 10^{-7}}{4{,}3\cdot 10^{-7} + 10^{-4{,}80}} = 2{,}65\,\%.$$

24. Se ia o probă de 10 cm^3 dintr-o soluție de acid benzoic $2\cdot 10^{-2}$ m și se titrează cu o soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 10^{-2} m.

a) Ce volum din soluția de hidroxid a fost necesar pentru titrare? b) Care este pH-ul la echivalență? c) Să se calculeze eroarea atunci cînd se folosește indicator fenolftaleina. Se dau: $K_a = 6{,}6\cdot 10^{-5}$; $pT = 9$

Rezolvare:

a) $V_{ac.\ benzoic}\cdot n_{ac.\ benzoic} = v_{NaOH}\cdot n_{NaOH}$

$$v_{NaOH} = \frac{10\cdot 2\cdot 10^{-2}}{10^{-2}} = 20 \text{ cm}^3$$

b) $$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}K_a}{C_{C_6H_5COONa}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}\cdot 6{,}6\cdot 10^{-5}}{\frac{2\cdot 10^{-2}}{3}}} = 9{,}95\cdot 10^{-9};\ pH = 8{,}00$$

c) $pT_{fenolftaleină} = 9$.

$pT > pH_{echiv.}$, eroarea va avea semnul plus.

$$e_r = 100\,\frac{V\cdot 10^{-(14-pT)}}{v\cdot C_{NaOH}} = 100\,\frac{30\cdot 10^{-5}}{20\cdot 10^{-2}} = 1{,}5\cdot 10^{-3}\%.$$

25. Cîți cm^3 dintr-o soluție de acid sulfuric $5\cdot 10^{-2}$ m sînt necesari pentru titrarea, în prezență de fenolftaleină, a unei probe de hidroxid de sodiu care conține 12,00% carbonat de sodiu, dacă în prezență de metiloranj, pentru aceeași cantitate, se consumă 30 cm^3 din soluția de acid sulfuric. Se dau: $M_{NaOH} = 40$; $M_{Na_2CO_3} = 106$.

Rezolvare:

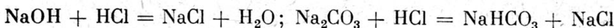
Proba conține: 88,00% NaOH și 12,00% Na_2CO_3.
În prezență de metiloranj au loc următoarele reacții de neutralizare:



$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$; $Na_2CO_3 + 2HCl = CO_2 + 2NaCl + H_2O$

$$\frac{88,00}{40} + \frac{12,00}{53} = 2,4264 \text{ mechivalenți.}$$

În prezență de fenolftaleină au loc următoarele reacții de titrare:



$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$; $Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$

$$\frac{88,00}{40} + \frac{12,00}{106} = 2,3132 \text{ mechivalenți.}$$

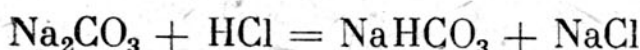
Raportul mechivalenților este egal cu raportul volumelor:

$$\frac{2,4264}{2,3132} = \frac{30}{v}; \quad v = 28,60 \text{ cm}^3.$$

26. O probă ce cîntărește 0,5560 g conține carbonat de sodiu și carbonat acid de sodiu. La titrarea, în prezență de fenolftaleină, s-au consumat 18,50 cm^3 dintr-o soluție de acid clorhidric $2 \cdot 10^{-1}$ m. Ce volum de acid clorhidric se consumă la titrarea în prezență de metiloranj? Se dau: $M_{Na_2CO_3} = 106$; $M_{NaHCO_3} = 84$; $K_{a_1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$; $K_{a_2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$

Rezolvare:

În prezență de fenolftaleină are loc următoarea reacție de titrare:



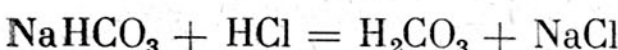
$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} = \sqrt{4,3 \cdot 10^{-7} \cdot 5,6 \cdot 10^{-11}} = 4,91 \cdot 10^{-9};$$

$$pH = 8,31$$

$$\frac{2 \cdot 10,6 \cdot 18,50}{1\,000} = 0,3922 \text{ g carbonat de sodiu.}$$

În prezență de metiloranj are loc următoarea reacție de titrare:



$NaHCO_3 + HCl = H_2CO_3 + NaCl$

$0,5560 - 0,3922 = 0,1640$ g carbonat acid de sodiu

$$\frac{84 \cdot 0,3922}{106} + 0,1640 = 0,4748 \text{ g carbonat acid de sodiu total}$$

$$\frac{1\,000 \cdot 0,4748}{2 \cdot 8,4} = 28,26 \text{ cm}^3 \text{ soluție de acid clorhidric.}$$

27. O probă de 0,7917 g ce conține 0,6400 g carbonat acid de sodiu și 0,1517 g hidroxid de sodiu a fost dizolvată și adusă la volumul de 500 cm³. Se ia o probă de 100 cm³ și se titrează cu o soluție de acid clorhidric 10^{-1} n. a) Cîți cm³ din soluția de acid clorhidric se întrebuințează la titrarea în prezență de fenolftaleină? b) dar în prezență de metiloranj? Se dau: $M_{NaHCO_3} = 84$; $M_{NaOH} = 40$; $K_{a_1} = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$; $M_{Na_2CO_3} = 106$; $K_{a_2} = 5{,}6 \cdot 10^{-11}$.

Rezolvare:

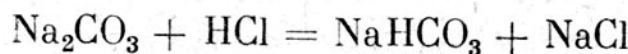


a) $NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$

$$\frac{106 \cdot 0{,}1517}{40} = 0{,}4020 \text{ g } Na_2CO_3$$

$$0{,}6400 - 0{,}4020 = 0{,}2380 \text{ g } NaHCO_3.$$

În prezență de fenolftaleină are loc următoarea reacție de titrare:

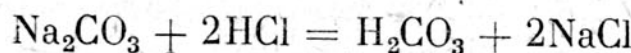


$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$

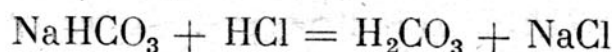
$$\frac{0{,}4020 \cdot 100}{500} = 0{,}0804 \text{ g } Na_2CO_3$$

$$\frac{1\,000 \cdot 0{,}0804}{10{,}6} = 7{,}58 \text{ cm}^3 \text{ soluție HCl.}$$

b) În prezență de metiloranj au loc următoarele reacții:



$Na_2CO_3 + 2HCl = H_2CO_3 + 2NaCl$



$NaHCO_3 + HCl = H_2CO_3 + NaCl$

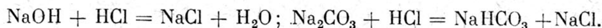
$$v_{total} = \frac{1\,000 \cdot 0{,}0804}{5{,}3} + \frac{1\,000 \cdot 0{,}2380}{8{,}4 \cdot 5} = 15{,}17 + 5{,}67 = 20{,}84 \text{ cm}^3.$$

28. Se analizează o probă de 1,2500 g care poate să conțină fie un amestec de carbonat de sodiu și carbonat acid de sodiu, sau un amestec de carbonat de sodiu și hidroxid de sodiu. Pentru determinare se utilizează titrarea în prezență de fenolftaleină, cînd se consumă 79,10 cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric 10^{-1} n și apoi, în continuare, se titrează în prezență de metiloranj și se consumă 35,90 cm³ din soluția de acid clorhidric 10^{-1} n.

a) Să se identifice amestecul; b) Să se calculeze conținutul procentual al probei. Se dau: $M_{Na_2CO_3} = 106$; $M_{NaHCO_3} = 84$; $M_{NaOH} = 40$; $K_{a_1} = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$; $K_{a_2} = 5{,}6 \cdot 10^{-11}$.

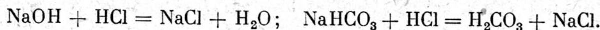
Rezolvare:

a) În prezență de fenolftaleină au loc reacțiile de titrare:



$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$; $Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$.

În prezență de metiloranj au loc reacțiile de titrare:



$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O; \quad NaHCO_3 + HCl = H_2CO_3 + NaCl.$$

Volumul din soluția de acid clorhidric consumat în prezență de fenolftaleină fiind mai mare decît la titrarea în prezență de metiloranj, înseamnă că amestecul este format din carbonat de sodiu și hidroxid de sodiu.

b) În prezență de metiloranj se titrează numai carbonatul acid de sodiu.

$$\frac{8,4 \cdot 35,90}{1\,000} = 0,3016 \text{ g } NaHCO_3; \quad \frac{0,3016 \cdot 106}{84} = 0,3805 \text{ g } Na_2CO_3$$

$$\frac{0,3805 \cdot 100}{1,2500} = 30,44\% \; Na_2CO_3.$$

În prezență de fenolftaleină se titrează carbonatul de sodiu pînă la carbonat acid de sodiu precum și hidroxidul de sodiu.

$\frac{1\,000 \cdot 0,3805}{10,6} = 35,90 \text{ cm}^3$ soluție HCl pentru titrarea carbonatului de sodiu,

$79,10 - 35,90 = 43,20 \text{ cm}^3$ soluție HCl pentru titrarea hidroxidului de sodiu.

$$\frac{4 \cdot 43,20}{1\,000} = 0,1728 \text{ g } NaOH; \quad \frac{0,1728 \cdot 100}{1,2500} = 13,82\ \% \; NaOH.$$

29. Se analizează o probă de 0,1000 g amestec acid fosforic și fosfat biacid de sodiu. a) Cum se pot determina volumetric cei doi componenți ai amestecului ? b) Ce procent de acid fosforic și ce procent de fosfat biacid de sodiu a conținut proba, dacă pentru titrarea la primul punct de echivalență s-au folosit 7,50 cm^3 dintr-o soluție de hidroxid de sodiu aproximativ 10^{-1} n, cu factorul de corecție 0,9812 iar volumul total utilizat a fost de 17,37 cm^3? c) Să se calculeze eroarea de indicator la determinarea celor două puncte de echivalență. Se dau: $M_{H_3PO_4} = 98$; $M_{NaH_2PO_4} = 120$; $K_{a_1} = 7,52 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_2} = 6,23 \cdot 10^{-8}$; $K_{a_3} = 1,30 \cdot 10^{-12}$.

Rezolvare:

a) La primul punct de echivalență:

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} = \sqrt{7,52 \cdot 10^{-3} \cdot 6,23 \cdot 10^{-8}} = 2,16 \cdot 10^{-5}; \; pH = 4,67.$$

La al dilea punct de echivalență.

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_2}K_{a_3}} = \sqrt{6,23 \cdot 10^{-8} \cdot 1,30 \cdot 10^{-12}} = 2,85 \cdot 10^{-10}; \; pH = 9,55.$$

Se va titra în prezență de indicator roșu de metil (pT = 4,80) cînd se titrează acidul fosforic și apoi în pezență de fenolftaleină (pT = 9) cînd se va titra cantitatea totală de fosfoat biacid de sodiu.

b) $\frac{9,8 \cdot 7,5 \cdot 0,9812}{1\,000} = 0,0721$ g H_3PO_4; $\frac{0,0721 \cdot 100}{0,1000} = 72,10\%$ H_3PO_4

$17,37 - 2 \cdot 7,50 = 2,37$ cm³ soluție HCl consumată pentru titrarea NaH_2PO_4

$\frac{12 \cdot 2,37 \cdot 0,9812}{1\,000} = 0,0279$ g NaH_2PO_4; $\frac{0,0279 \cdot 100}{0,1000} = 27,90\%$ NaH_2PO_4.

c) La primul punct de echivalență se utilizează roșul de metil cu $pT = 4,80$:

$$e_r = 100 \frac{K_{a_2}}{K_{a_2} + 10^{-pT}} = 100 \frac{6,23 \cdot 10^{-8}}{6,23 \cdot 10^{-8} + 10^{-4,80}} = 3,93 \cdot 10^{-1}\%.$$

La al doilea punct de echivalență se folosește fenolftaleină cu $pT = 9$:

$$e_r = -100 \frac{10^{-pT}}{K_{a_2} + 10^{-pT}} = -100 \frac{10^{-9}}{6,23 \cdot 10^{-8} + 10^{-9}} = -1,56\%$$

30. Se amestecă 25 cm³ dintr-o soluție de acid formic $2 \cdot 10^{-1}$ n cu 25 cm³ dintr-o soluție de hidroxid de sodiu $3 \cdot 10^{-1}$ n. Se titrează apoi amestecul cu o soluție de acid clorhidric 10^{-1} n. a) Să se calculeze pH-urile soluției la adăugarea de: 0,00; 10,00; 25,00; 50,00 și 75,00 cm³ din soluția de acid clorhidric.

b) Să se specifice în ce condiții se pot determina cei doi constituenți ai amestecului. Se dă: $K_a = 2 \cdot 10^{-4}$.

Rezolvare:

$HCOOH + NaOH = HCOONa + H_2O$; se formează: $25 \cdot 2 \cdot 10^{-1}$ miliechiv. HCOONa

$$25 \cdot 3 \cdot 10^{-1} - 25 \cdot 2 \cdot 10^{-1} = 25 \cdot 10^{-1} \text{ mechivalenți NaOH.}$$

Amestecul conține: 5 mechiv HCOONa și 2,5 mechiv NaOH.

La titrarea cu acid clorhidric se titrează, în primul rînd, hidroxidul de sodiu și apoi formiatul de sodiu, după reacțiile:



$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O \text{ și } HCOONa + HCl = NaCl + HCOOH$$

La 0,00 cm³ titrant adăugat:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[HO^-]} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-13} \quad pH = 12,70$$

La 10,00 cm³ titrant adăugat:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[HO^-]} = \frac{10^{-14} \cdot 60}{15 \cdot 10^{-1}} = 4 \cdot 10^{-13}; \; pH = 12,40.$$

La 25,00 cm³ titrant adăugat:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} K_a}{C_{HCOONa}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 2 \cdot 10^{-4} \cdot 75}{50 \cdot 10^{-1}}} = 5,48 \cdot 10^{-9}; \; pH = 8,26.$$

La 50,00 cm^3 titrant adăugat:

$$[H^+] = K_a \frac{[HCOOH]}{[HCOONa]} = 2 \cdot 10^{-4} \frac{25 \cdot 10^{-1} \cdot 100}{25 \cdot 10^{-1} \cdot 100} = 2 \cdot 10^{-4}; \quad pH = 3,70.$$

La 75,00 cm^3 titrant adăugat:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot [HCOOH]} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 50 \cdot 10^{-1}}{75}} = 3,65 \cdot 10^{-3}; pH = 2,44.$$

c) Amestecul poate fi titrat în felul următor: în prezență de fenolftaleină se titrează hidroxidul de sodiu și apoi se adaugă un indicator cu pT în jurul valorii 2 și se titrează formiatul de sodiu.

31. Se analizează următoarele amestecuri: (carbonat de sodiu plus carbonat acid de sodiu) și (carbonat de sodiu plus hidroxid de sodiu), luîndu-se probe egale din ambele amestecuri. Se titrează fiecare probă cu un acid tare (HA), odată în prezență de fenolftaleină, iar a doua oară în prezență de metiloranj. Dacă v_1 este volumul de acid utilizat la titrarea în prezență de fenolftaleină și v_2, cel utilizat în prezență de metiloranj să se răspundă la următoarele întrebări:

a) Care este relația dintre v_1 și v_2 în cazul în care amestecul a fost carbonat de sodiu și carbonat acid de sodiu în concentrații egale?

b) Care este relația dintre v_1 și v_2 pentru amestecul de carbonat de sodiu și hidroxid de sodiu, cantitatea de hidroxid fiind de două ori mai mare decît cea de carbonat? Se dau: $K_{a_1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$; $K_{a_2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$.

Rezolvare:

a) În prezență de fenolftaleină are loc reacția de titrare: $Na_2CO_3 + HA = NaHCO_3 + NaA$, iar volumul de acid folosit este v_1.

În prezență de metiloranj au loc reacțiile de titrare: $Na_2CO_3 + 2HA = H_2CO_3 + 2NaA$; $NaHCO_3 + HA = H_2CO_3 + NaA$, iar volumul de acid folosit este v_2.

Deoarece concentrațiile celor doi componenți sînt egale, înseamnă că $v_2 = 3v_1$.

b) În prezență de fenolftaleină au loc reacțiile de titrare: $Na_2CO_3 + HA = NaHCO_3 + NaA$; $2NaOH + 2HA = 2NaA + 2H_2O$, iar volumul de acid utilizat este v_1.

În prezență de metiloranj au loc reacțiile de titrare: $Na_2CO_3 + 2HA = H_2CO_3 + 2NaA$; $2\ NaOH + 2HA = 2NaA + 2H_2O$, iar volumul de acid utilizat este v_2.

$$3v_2 = 4v_1.$$

32. Se analizează acidul clorhidric și acidul acetic din 500 cm^3 soluție. O probă de 25,00 cm^3 a fost titrată cu 30 cm^3 dintr-o soluție de hidroxid de sodiu $2 \cdot 10^{-2}$ n.

a) Cum se poate realiza determinarea celor doi constituenți ai soluției?

b) Care este cantitatea totală de acid clorhidric și cantitatea totală de acid acetic, știind că pentru prima treaptă de titrare s-au întrebuințat 14,50 cm^3 din soluția de hidroxid?

c) Ce erori relative se introduc la determinarea celor doi constituenți? Se dau: $M_{HCl} = 36,457$; $M_{CH_3COOH} = 60$; $K_{a(CH_3COOH)} = 2 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare:

a) Titrarea va avea loc în două trepte. În prima treaptă se titrează acidul clorhidric, iar în a doua treaptă acidul acetic. pH-urile celor două puncte de echivalență sînt: 7 pentru primul punct de echivalență și ≈ 9 pentru cel de al doilea punct de echivalență. Se va titra inițial în prezența unui indicator cu valoarea pT-ului în jur de 7 (de exemplu roșu de metil), apoi în continuare se titrează cu un indicator cu valoarea pT-ului în jur de 9 (de exemplu fenolftaleina).

b) $$\frac{36,457 \cdot 2 \cdot 10^{-2} \cdot 14,50}{1\,000} = 0,0106 \text{ g/25 cm}^3;$$

$$\frac{0,0106 \cdot 500}{25} = 0,2120 \text{ g HCl}$$

$$\frac{60 \cdot 2 \cdot 10^{-2} \cdot 15,50}{1\,000} = 0,0186 \text{ g/25 cm}^3;$$

$$\frac{0,0186 \cdot 500}{25} = 0,3720 \text{ g } CH_3COOH.$$

c) La primul punct de echivalență titrarea se face în prezență de roșu de metil, cu $p\text{T} = 4,80$.

Acidul acetic începe să se titreze la o concentrație în ioni de hidrogen a soluției dată de:

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_{CH_3COOH}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,0186 \cdot 1\,000}{25 \cdot 60} \cdot \frac{25}{39,50}} =$$

$$= 3,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$[HCl] = [H^+] = 3,96 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{39,50}{25} = 6,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$e_r = -100 \frac{6,26 \cdot 10^{-4}}{\dfrac{0,2120 \cdot 1\,000}{25 \cdot 36,457}} = -2,69 \cdot 10^{-1}\%$$ (la determinarea acidului clorhidric)

$$e_r = -100 \frac{10^{-pT}}{C_{HCl} \dfrac{v}{V}} = -100 \frac{10^{-4,80}}{\dfrac{0,2120 \cdot 1\,000}{25 \cdot 36,457} \cdot \dfrac{25}{39,50}} = -1,07 \cdot 10^{-2}\%$$

(eroare de indicator)

$e_{r(totală)} = -2,80 \cdot 10^{-1}\%$ (la determinarea acidului clorhidric).

La al doilea punct de echivalență, titrarea în prezență de fenolftaleină cu $pT = 9$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} K_a}{C_{CH_3COONa}}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 2 \cdot 10^{-5}}{\frac{0{,}0186 \cdot 1\,000}{25 \cdot 60} \cdot \frac{25}{55}}} = 5{,}96 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot l^{-1};$$

$pH = 8{,}22.$

Eroarea datorită indicatorului va fi:

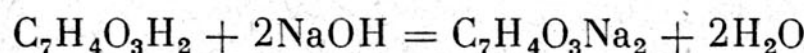
$$e_r = 100 \frac{10^{-(14-pT)}}{C_{NaoH} \frac{v}{V}} = 100 \frac{10^{-5}}{2 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{30}{55}} = 9{,}17 \cdot 10^{-2}\%$$ (eroare de indicator)

$e_{r(totală)} = 3{,}61 \cdot 10^{-1}\%$ (la determinarea acidului acetic).

33. Se amestecă 25 cm³ dintr-o soluție de acid salicilic 10^{-2} m cu 75 cm³ dintr-o soluție de hidroxid de sodiu 10^{-2} n. Se titrează apoi amestecul cu o soluție de acid clorhidric 10^{-2} n. a) Să se calculeze pH-urile la cele două puncte de echivalență. b) Să se exprime conținutul procentual în hidroxid de sodiu și acid salciilic. Se dau: $K_{a_{1(ac.sal.)}} = 1 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_{2(ac.sal.)}} = 3{,}6 \cdot 10^{-14}$; $M_{NaOH} = 40$; $M_{C_7H_4O_3H_2} = 138$.

Rezolvare:

a) $n = pm$



$$C_7H_4O_3H_2 + 2NaOH = C_7H_4O_3Na_2 + 2H_2O$$

$$[NaOH] = \frac{75 \cdot 10^{-2}}{100} = 7{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ echiv} \cdot l^{-1}$$

$$[H_2C_7O_3H_4] = \frac{25 \cdot 10^{-2}}{100} = 2{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ echiv} \cdot l^{-1}$$

S-au format: $5 \cdot 10^{-3}$ echiv · l^{-1} $C_7H_4O_3Na_2$

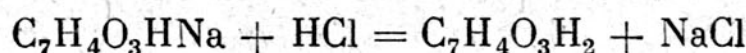
Au rămas: $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ echiv · l^{-1} NaOH.

Cei doi constituenți (NaOH și $C_7H_4O_3Na_2$) se vor titra cu acid clorhidric.

La primul punct de echivalență, în prezență de indicator cu $pT \approx 8{,}22$, au loc titrările: $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$ și $C_7H_4O_3Na_2 + HCl = C_7H_4O_3HNa + NaCl$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}} = \sqrt{10^{-3} \cdot 3{,}6 \cdot 10^{-14}} = 6 \cdot 10^{-9}; \; pH = 8{,}22.$$

La al doilea punct de echivalență, în prezență de indicator cu $p\mathrm{T} \approx \approx 2{,}82$, are loc titrarea:



$$C_7H_4O_3HNa + HCl = C_7H_4O_3H_2 + NaCl$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot C_{ac.sal.} \cdot \frac{v}{V}} = \sqrt{10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \frac{100}{225}} = 1{,}50 \cdot 10^{-3};\ pH = = 2{,}82$$

b) $\frac{40 \cdot 10^{-1} \cdot 75}{1\,000} = 0{,}3000$ g NaOH; $\frac{0{,}3000 \cdot 100}{0{,}6450} = 46{,}51\%$ NaOH

$\frac{138 \cdot 10^{-1} \cdot 25}{1\,000} = 0{,}3450$ g $C_7H_4O_3H_2$; $\frac{0{,}3450 \cdot 100}{0{,}6450} = 53{,}49\%$ $C_7H_4O_3H_2$.

34. La neutralizarea a 0,1380 g a unui acid organic monovalent s-au consumat 29,75 cm^3 dintr-o soluție de hidroxid de sodiu aproximativ 10^{-1} n, cu factorul de corecție egal cu 1,0084. a) Să se calculeze masa echivalentă a acidului. b) Să se identifice acidul.

Rezolvare:

a) $\frac{echiv \cdot 29{,}75 \cdot 1{,}0084}{10 \cdot 1\,000} = 0{,}1380$; $echiv. = \frac{0{,}1380 \cdot 10 \cdot 1\,000}{29{,}75 \cdot 1{,}0084} = 46$

b) Este acidul formic.

$$echiv_{HCOOH} = 46.$$

35. Ce indicator se va întrebuința la titrarea unei soluții de acid benzoic 10^{-2} n cu o soluție de hidroxid de sodiu 10^{-2} n, încît eroarea să nu depășească $\pm 0{,}20\%$; Se dă $K_a = 6{,}6 \cdot 10^{-5}$.

$$pT < pH_{echiv};\ e_r = -100 \frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}}$$

$$-0{,}20 = -100 \frac{10^{-pT}}{6{,}6 \cdot 10^{-5} + 10^{-pT}};\ 2 \cdot 10^{-3}(6{,}6 \cdot 10^{-5} + 10^{-pT}) = 10^{-pT}$$

$$0{,}998 \cdot 10^{-pT} = 13{,}2 \cdot 10^{-8};\ 10^{-pT} = 1{,}32 \cdot 10^{-7};\ pT = 6{,}88.$$

$$pT > pH_{echiv};\ e_r = 100 \frac{10^{-(14-pT)}\ V}{C_{ac.benzoic}\ v}$$

$$0{,}20 = 100 \frac{10^{-(14-pT)} \cdot 2}{10^{-2}};$$

$$10^{-(14-pT)} = 10^{-5};\quad pT = 9{,}00.$$

Se va folosi un indicator cu: $6{,}88 < pT < 9{,}00$.

1. Să se calculeze pH-ul soluției la titrarea a 20 cm^3 soluție de acid clorhidric $2 \cdot 10^{-1}$ n cu următoarele volume de hidroxid de sodiu dintr-o soluție $2 \cdot 10^{-1}$ n: 17; 20 și 21 cm^3.

R. 1,79; 7; 11,69.

2. Să se calculeze saltul la titrarea unei soluții de hidroxid de sodiu 10^{-1} n cu o soluție de acid clorhidric 10^{-1} n, pentru $e_r = \pm 0{,}10\%$.

R. de la pH 9,70 la 4,30.

3. Care este pH-ul unei soluții de acid acetic $2 \cdot 10^{-2}$ n neutralizat în proporție de 90% și 100%. Se dă: $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$.

R. 5,65; 8,35.

4. Care este pH-ul unei soluții de amoniac $4 \cdot 10^{-2}$ m, neutralizat în proporție de 50%? Se dă $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$.

R. 9,30.

5. Să se calculeze normalitatea unor soluții de acid clorhidric și de hidroxid de sodiu, știind că la titrarea a 0,8714 g borax s-au consumat 21,12 cm^3 din soluția de acid clorhidric, iar raportul volumelor $v_{HCl}/v_{NaOH} = 1{,}025$. Se dă: $M_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} = 381{,}372$

R. $2{,}16 \cdot 10^{-1}$; $2{,}22 \cdot 10^{-1}$.

6. Soluția unei baze slabe monovalente este titrată cu acid clorhidric de aceeași concentrație. Să se calculeze procentele de bază neutralizată pentru următoarele valori ale pH-ului soluției:
10,55; 9,60; 8,60; 7,60; Se dă: $K_b = 4 \cdot 10^{-5}$.

R. 10%; 50%; 91%; 99%.

7. Care este pH-ul unei soluții incolore în prezență de timolftaleină și roșie în prezență de roșu de crezol. Se dau: domeniul de viraj al timolftaleinei este: 9,4 — 10,6 (incolor-albastru) și al roșului de crezol: 7,2—8,8 (galben-roșu).

R. pH-ul cuprins între valorile: 8,8—9,4.

8. Care este constanta de disociere a indicatorului albastru de timol dacă exponentul indicatorului corespunde la $p\text{H} = 8{,}8$.

R. $1{,}58 \cdot 10^{-9}$.

9. Să se calculeze eroarea procentuală la titrarea a 20 cm^3 de soluție de amoniac 10^{-2} n cu o soluție de acid clorhidric de aceeași concentrație, pînă la $p\text{H} = 4$ și pînă la $p\text{H} = 7$. Se dă: $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$

R. 2,00%; −0,50%.

10. Să se calculeze eroarea la titrarea unei soluții de acid fosforic 10^{-1} m cu o soluție de hidroxid de sodiu 10^{-1} m pînă la $p\text{H} = 9$, consi-

derînd că titrarea decurge pînă la fosfat monoacid de sodiu. Se dau: $K_{a_1} = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_2} = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$; $K_{a_3} = 1{,}30 \cdot 10^{-12}$.

R. $-1{,}56\%$.

11. Proba de analizat conține 50% carbonat de sodiu și 50% carbonat acid de sodiu. Se dizolvă și se titrează cu un anumit volum dintr-o soluție standard de acid clorhidric. În prezență de metiloranj s-a găsit normalitatea soluției de acid clorhidric egală cu $1{,}5 \cdot 10^{-1}$.

Ce normalitate trebuie să aibă soluția de acid clorhidric dacă se folosește același volum, dar titrarea se face în prezență de fenolftaleină.

R. $5 \cdot 10^{-2}$.

12. La care treaptă de neutralizare a unei soluții de acid fosforic $5 \cdot 10^{-2}$ *m* vor vira indicatorii: a) metiloranjul, b) fenolftaleina, c) roșul de crezol? Se dau: $K_{a_1} = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_2} = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$; $K_{a_3} = 1{,}30 \cdot 10^{-12}$

R. a) metiloranjul la prima treaptă;

b) fenolftaleina la treapta a doua;

c) roșul de crezol la treapta a doua.

13. Să se calculeze eroarea de indicator la titrarea a 20 cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric 10^{-1} n, cu o soluție de hidroxid de sodiu de aceeași normalitate pînă la: a) pT = 5; b) pT = 7; c) pT = 10.

R. a) $-2 \cdot 10^{-2}$ %; b) 0,00%?; c) $2 \cdot 10^{-1}$ %.

14. Să se calculeze eroarea procentuală la titrarea a 10 cm³ dintr-o soluție de acid acetic 10^{-2} n cu o soluție de hidroxid de sodiu $2 \cdot 10^{-2}$ n, pînă la: a) pT = 6, b) pT = 9. Se dă: $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$.

R. $-4{,}76\%$; $1{,}50 \cdot 10^{-1}$ %.

15. La o soluție ce conține 0,7500 g acid oxalic s-au adăugat 25 cm³ dintr-o soluție de hidroxid de potasiu. Excesul de hidroxid a fost titrat cu 4,02 cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric $1{,}25 \cdot 10^{-1}$ n. Să se calculeze normalitatea soluției de hidroxid de potasiu. Se dau: $M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 126$; $M_{KOH} = 56$; $M_{HCl} = 35{,}457$.

R. $5 \cdot 10^{-1}$ n.

16. Să se exprime raportul salturilor la echivalență pentru eroare $\pm 0{,}10\%$ la titrarea acidului sulfuric de concentrație 10^{-1} m și 10^{-3} m cu hidroxid de sodiu de aceleași concentrații.

R. 3,99.

17. Se iau 50 cm³ dintr-o soluție $2 \cdot 10^{-1}$ m de acid H_2A și se titrează cu o soluție de hidroxid de sodiu $2 \cdot 10^{-1}$ m. Pentru decelarea punctelor de echivalență se folosesc doi indicatori, ce sînt acizi slabi organici.

Primul indicator are $K_a = 10^{-5}$ și $pT = pH_{1/2}$, iar al doilea idicator are $K_a = 4 \cdot 10^{-10}$ și pT-ul corespunde la raportul $[Ind^-]/[H\ Ind]=2/5$.

a) Să se calculeze pH-urile celor două momente de echivalență;

b) Să se calculeze valorile pT pentru cei doi indicatori;

c) Să se indice modul de utilizare al lor.

Se dau: $K_{a_{1(H_2A)}} = 10^{-3}$; $K_{a_{2(H_2A)}} = 10^{-7}$.

R. a) 5; 9,95; b) 5; 9; c) Se titrează acidul H_2A în prima treaptă în prezența primului indicator, iar în a doua treaptă în prezența celui de al doilea indicator.

18. Să se calculeze eroarea procentuală la titrarea a 22 cm³ dintr-o soluție de amoniac $1,44 \cdot 10^{-1}$ n, cu o soluție de acid clorhidric de aceeași concentrație, pînă la $pT = 4$ și $pT = 6$. Se dă: $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$.

R. $1,39 \cdot 10^{-1}$ %; $-5 \cdot 10^{-2}$ %.

19. Se analizează un amestec de două substanțe ce au caracter bazic, prin titrare cu un acid. Întrebuințînd fenolftaleina ca indicator se consumă un volum x de acid, iar la întrebuințarea metiloranjului, volumul de acid a fost y.

a) Care este relația dintre x și y dacă amestecul este carbonat de sodiu și carbonat acid de sodiu în concentrații egale?

b) Care este relația dintre x și y dacă amestecul este carbonat de sodiu și hidroxid de sodiu, în raportul:

$[Na_2CO_3]/[NaOH] = 1/2$. Se dau: $K_{a_1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$; $K_{a_2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$

R. a) $3x = y$; b) $4x = 3y$.

20. Se titrează 10 cm³ dintr-o soluție de amoniac 6,12% ($\rho = 0,973$ g/cm³) cu o soluție de acid clorhidric 2 n. a) Să se indice volumul de titrant și pH-ul la echivalență; b) Să se calculeze valorile pH pentru $e_r = \pm 0,20\%$. Se dă: $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$.

R. a) 17,50; 4,60; b) 6,60; 2,84.

21. O probă de 0,6850 g conține numai hidroxid de sodiu și carbonat de sodiu; cantitatea de carbonat este de trei ori mai mare decît cantitatea de hidroxid. Soluția s-a adus la 500 cm³. O probă de 25 cm³ a fost titrată cu o soluție de acid clorhidric $5 \cdot 10^{-2}$ n. a) Ce volum de acid clorhidric se folosește cînd titrarea se face în prezență de fenolftaleină ($pT = 9$)?; b) Dar în prezență de metiloranj ($pT = 4$)?

R. 9,12 cm³; 13,96 cm³.

22. Ce variație de pH se obține la titrarea unei soluții de hidroxid de sodiu $5 \cdot 10^{-2}$ n cu o soluție de acid clorhidric $5 \cdot 10^{-2}$ n între 98% și 102% adaus de titrant.

R. De la pH 2,99 la 10,99; ΔpH = 8,00.

23. Să se răspundă dacă se poate titra acidul acetic cu soluție de amoniac de aceeași concentrație, în prezența unui indicator ce are $pT = 3$. Se dau: $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$; $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$.

R. Nu se poate titra; $e_r = -98,04\%$.

24. Se analizează 2,0000 g dintr-un material ce conține un acid slab HA, prin titrare cu o soluție de hidroxid de sodiu 10^{-1} m. Cînd s-a neutralizat jumătate din cantitatea de acid, pH-ul soluției a fost 6, iar la echivalență 9,30. Să se calculeze procentul de acid din probă. Se dă: $M_{HA} = 25$.

R. 50%.

25. Ce indicator se poate folosi la titrarea unei soluții de acid clorhidric 10^{-1} n ce mai conține și clorură de amoniu de aceeași concentrație, cu o soluție de hidroxid de sodiu 10^{-1} n? Se dă: $K_{b(NH_3)} = 2 \cdot 10^{-5}$.

R. Un indicator cu pT în jurul valorii 5,30.

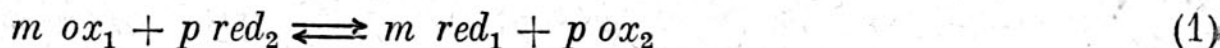
2.4. Titrări redox (cu schimb de electroni)

Reacțiile chimice care includ oxido-reducerea sînt mai larg utilizate în analiza volumetrică decît reacțiile cu formare de precipitate, cu formare de complecși și chiar decît reacțiile acido-bazice.

Grupa metodelor volumetrice bazate pe reacții redox cuprinde procedee instituite pentru determinări cantitative, ce se realizează prin titrarea substanțelor reducătoare cu oxidanți și invers a substanțelor oxidante cu reducători.

Aceste meode au la bază reacțiile redox (de oxido-reducere), reacții ce decurg reversibil, prin transfer de electroni între substanțele participante la reacții.

Reacțiile redox includ două sisteme (cupluri) redox simple, alcătuind un sistem redox dublu, de formă generală:



$$m\ ox_1 + p\ red_2 \rightleftharpoons m\ red_1 + p\ ox_2 \qquad (1)$$

în care:

ox_1 și ox_2	sînt formele oxidate ale sistemelor 1 și respectiv 2;
red_2 și red_1	— formele reduse ale sistemelor 2 și respectiv 1;
m și p	— coeficienții stoechiometrici.

Într-o titrare redox se adaugă reactivul în cantitate echivalentă, încît reacția să fie cantitativă. Acest moment al titrării se numește punct (moment) de echivalență.

2.4.1. Potențial redox

Reactivitatea unui cuplu redox este determinată de tendința de a pierde sau de a cîștiga electroni, tendință măsurată prin potențialul redox al sistemului.

Desfășurarea cantitativă a unei reacții redox depinde în primul rînd de valoarea diferenței dintre potențialele redox standard (t.e.m.) ale celor două sisteme redox simple; cu cît această valoare este mai mare, cu atît viteza de reacție este și ea mai mare.

Potențialul redox (E) este definit ca diferența de potențial ce se creează între un electrod inert și soluția ce conține cele două forme (oxidată și redusă) ale sistemului redox studiat.

Potențialul standard sau normal (E°) este potențialul redox în cazul cînd cele două forme ale sistemului au activități (concentrații) egale sau, dacă activitățile (concentrațiile) tuturor substanțelor ce iau parte la reacție sînt egale cu unitatea.

Potențialele standard ale diverselor sisteme redox nu se pot măsura în valoare absolută și, valoarea lor se determină în raport cu un electrod de referință. Pentru comparare se folosește drept electrod de referință, electrodul de hidrogen (cuplul $2H^+ - H_2$) al cărui potențial de electrod este considerat convențional zero.

Electrodul de hidrogen este confecționat dintr-o lamă acoperită electrolitic cu un strat de negru de platină (paladiu, iridiu) imersată într-o soluție în care activitatea (concentrația) molară a ionilor hidrogen este egală cu unitatea (soluție 1 m de acid clorhidric) și prin care se barbotează hidrogen gaz la presiunea de o atmosferă, iar temperatura este 22°C.

Potențialele standard reale (formele sau aparente) sînt potențialele standard (normale) în condiții reale de lucru, atunci cînd în afară de natura sistemului redox, valoarea potențialului este influențată și de mediul de reacție (tărie ionică, pH, hidroliză, precipitarea sau complexarea formelor sistemului redox ș.a.).

2.4.2. Relația Nernst

Potențialul redox poate fi calculat ușor din condiția generală de echilibru, după care, lucrul util maxim al transformării reversibile este egal cu zero, la echilibru. Pornind de la aceste considerente, *Nernst* elaborează o relație ce permite calcularea potențialelor redox:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \qquad (2)$$

în care:

E este potențialul redox, în volți;
E° — potențialul standard, în volți;
R — constanta gazelor egală cu 8,314 Jouli/grd · mol;

T — temperatura absolută, în grade *Kelvin*;
n — numărul de electroni transferați;
F — constanta *Faraday* $\approx 96\,500 \cdot C$;
a_{ox} — activitatea formei oxidate;
a_{red} — activitatea formei reduse.

Introducînd valoarea constantelor și trecînd la logaritmi zecimali, relația potențialului redox devine:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \text{ la } 22°C. \quad (3)$$

La concentrații mici, atunci cînd tăria ionică tinde către zero, activitatea poate fi înlocuită prin concentrație. În acest caz relația *Nernst* se scrie:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}. \quad (4)$$

Pentru sistemele redox practic ireversibile, atunci cînd [red] = 1, relația devine:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \log [ox];$$

iar cînd, $[ox] = 1$, relația este:

$$E = E^\circ - \frac{0{,}059}{n} \log [\text{red}].$$

În afară de concentrație, potențialul redox depinde și de temperatură, dar efectul temperaturii poate fi neglijat.

2.4.3. Constanta echilibrului redox

În analiza cantitativă sînt selectate numai acele procese care conduc la transformări cantitative (practic totale), deci reacții ce decurg cu viteză mare. Deplasarea unui echilibru chimic este o problemă rezolvată prin considerarea constantelor de echilibru ale acestor procese.

Se consideră o reacție redox de forma generală (1) pentru care se scrie constanta de echilibru:

$$K_{redox} = \frac{[red_1]^m [ox_2]^p}{[ox_1]^m [red_2]^p}. \quad (5)$$

Sistemele redox simple care compun reacția redox sînt:

$$m\, ox_1 + m\, pe^- \rightleftharpoons m\, red_1 \text{ cu: } E_1 = E_1^0 + \frac{0{,}059}{mp} \log \frac{[ox_1]^m}{[red_1]^m}$$

$$p\, red_2 \rightleftharpoons p\, ox_2 + m\, pe^- \text{ cu: } E_2 = E_2^0 + \frac{0{,}059}{mp} \log \frac{[ox_2]^p}{[red_2]^p}.$$

La stabilirea echilibrului, cele două potențiale redox E_1 și E_2 devin egale:

$$E_1^0 + \frac{0{,}059}{mp} \log \frac{[ox_1]^m}{[red_1]^m} = E_2^0 + \frac{0{,}059}{mp} \log \frac{[ox_2]^p}{[red_2]^p}.$$

Rezolvînd se obține:

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0{,}059}{mp} \cdot \log \frac{[ox_2]^p}{[red_2]^p} \cdot \frac{[red_1]^m}{[ox_1]^m} = \frac{0{,}059}{mp} \log K_{redox}$$

$$K_{redox} = 10^{\frac{mp(E_1^0 - E_2^0)}{0{,}059}}. \qquad (6)$$

Valoarea constantei redox variază în funcție de diferența dintre potențialele standard ale celor două sisteme simple și de numărul de electroni ce se transferă în reacție.

2.4.4. Raportul concentrațiilor celor două forme la echilibru

Se consideră echilibrul redox (1) ce are constanta de echilibru (2). În momentul stabilirii echilibrului:

$[ox_1] = [red_2]$ și $[red_1] = [ox_2]$.

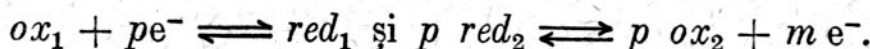
Se fac înlocuirile în constanta (2)

$$K_{redox} = \frac{[red_1]^{(m+p)}}{[ox_1]^{(m+p)}} = \frac{[ox_2]^{(m+p)}}{[red_2]^{(m+p)}}, \quad \text{de unde:}$$

$$\frac{[red_1]}{[ox_1]} = \frac{[ox_2]}{[red_2]} = \sqrt[(m+p)]{K_{redox}} \qquad (7)$$

2.4.5. Calcularea potențialului redox la ecihvalență

Considerînd același echilibru redox (1) și cele două sisteme componente:



$$ox_1 + pe^- \rightleftharpoons red_1 \text{ și } p\ red_2 \rightleftharpoons p\ ox_2 + m\,e^-.$$

Se scriu potențialele redox ale celor două sisteme:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0{,}059}{p} \log \frac{[ox_1]}{[red_1]} \text{ și } E_2 = E_2^0 + \frac{0{,}059}{m} \log \frac{[ox_2]}{[red_2]}.$$

La echivalență cele două potențiale E_1 și E_2 devin egale, adică $E_1 = E_2 = E$.

Se însumează cele două potenţiale redox:

$$2E = E_1^0 + E_2^0 + \frac{0{,}059}{p}\log\frac{[ox_1]}{[red_1]} + \frac{0{,}059}{m}\log\frac{[ox_2]}{[red_2]}.$$

Se înlocuiesc raporturile concentraţiilor celor două feorme în funcţie de K_{redox}. Se obţine:

$$2E = E_1^0 + E_2^0 - \frac{0{,}059}{p(m+p)}\cdot\log K_{redox} + \frac{0{,}059}{m(m+p)}\log K_{redox}.$$

Se înlocuieşte $\log K_{redox}$ în funcţie de potenţialele standard şi se rezolvă:

$$E = \frac{pE_1^0 + mE_2^0}{m+p}. \qquad (8)$$

Relaţia (8) este expresia generală după care se poate calcula potenţialul la punctul de echivalenţă într-o titrare redox. E_1^0 este potenţial standard al sistemului care conţine, iniţial, oxidentul în concentraţie mare şi schimbă p electroni; iar E_2^0 este potenţialul sistemului care conţine, iniţial, reducătorul în concentraţie mare şi schimbă m electroni.

a. Probleme şi aplicaţii rezolvate

1. Se dă sistemul redox simplu: $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$. Care este potenţialul redox al acestui sistem atunci cînd raportul concentraţiilor, forma oxidată / forma redusă, este egal cu 5 şi $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}760$ V?

Rezolvare:

$$E = E^\circ + 0{,}059\log\frac{[Fe^{3+}]}{Fe^{2+}]} = 0{,}760 + 0{,}059\log 5 = 0{,}801\ \text{V}.$$

2. Potenţialul redox al sistemului: $Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2\,e^-$ este 0,191 V. Ce potenţial standard are sistemul dacă: $[Sn^{4+}] = 5\cdot10^{-1}$ ion-g$\cdot$l^{-1} şi $[Sn^{2+}] = 2\cdot10^{-2}$ ion-g$\cdot$l^{-1}.

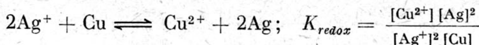
Rezolvare:

$$0{,}191 = E^\circ + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{5\cdot10^{-1}}{2\cdot10^{-2}} = E^\circ + \frac{0{,}059}{2}\log 25 = E^\circ + 0{,}041$$

$$E^\circ = 0{,}191 - 0{,}041 = 0{,}150\ \text{V}.$$

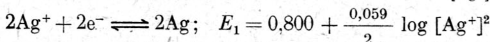
3. Care trebuie să fie concentraţia ionilor de cupru (II) pentru a preveni depunerea cuprului prin deplasarea argintului dintr-o soluţie 10^{-1} m de azotat de argint? Este posibilă realizarea unei asemenea soluţii? Se dau: $E^0_{Ag^+/Ag} = 0{,}800$ V; $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}340$ V.

Rezolvare:

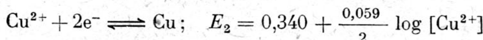


$$2Ag^+ + Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2Ag; \quad K_{redox} = \frac{[Cu^{2+}]\,[Ag]^2}{[Ag^+]^2\,[Cu]}$$

Deoarece $[Ag] = 1$ și $[Cu] = 1$, rezultă: $K_{redox} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$



$$2Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag; \quad E_1 = 0{,}800 + \frac{0{,}059}{2} \log [Ag^+]^2$$



$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu; \quad E_2 = 0{,}340 + \frac{0{,}059}{2} \log [Cu^{2+}]$$

La echilibru: $E_1 = E_2$

$$0{,}460 = 0{,}800 - 0{,}340 = \frac{0{,}059}{2} \log [Cu^{2+}] - \frac{0{,}059}{2} \log [Ag^+]^2 =$$

$$= \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2}$$

$$\log \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \frac{2 \cdot 0{,}460}{0{,}059} = 15{,}59; \quad \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = 10^{15{,}59}$$

$[Ag^+] = 10^{-1}$; $[Cu^{2+}] = 10^{15{,}59} \cdot 10^{-2} = 10^{13{,}59}$.

Solubilitatea sărurilor de cupru nu permite prepararea unei soluții de această concentrație.

4. Se dă sistemul redox: $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$. De cîte ori trebuie să crească concentrația ionilor mangan (II) încît potențialul redox al sistemului să devină: $E = -0{,}0118$ V?

Rezolvare:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{2+}]}.$$

Pentru simplificarea calculului se va nota:

$$\frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{2+}]} = x.$$

Se consideră o creștere a $[Mn^{2+}]$ de n ori

$$E - 0{,}0118 = E^0 + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{x}{n}; \quad -0{,}0118 = E^0 - E +$$

$$+ \frac{0{,}059}{5} \log \frac{x}{n}$$

$$0{,}0118 = E - E^0 - \frac{0{,}059}{5} \log x + \frac{0{,}059}{5} \log n = \frac{0{,}059}{5} \log n$$

$$\log n = \frac{5 \cdot 0{,}0118}{0{,}059} = 1$$

$n = 10$.

5. Constanta echilibrului: $2A^{4+} + B^{2+} \rightleftharpoons 2A^{3+} + B^{4+}$ este 100. Să se calculeze:

a) Diferența dintre potențialele standard ale celor două cupluri redox;

b) Sensul deplasării echilibrului de mai sus pentru:

$[A^{4+}] = [B^{2+}] = 10^{-2}$ ion-g · l^{-1} și $[A^{3+}] = [B^{4+}] = 1$ ion-g · l^{-1}.

c) Sensul deplasării echilibrului pentru:

$[A^{4+}] = [B^{2+}] = [A^{3+}] = [B^{4+}] = 1.$

Rezolvare:

a) $100 = K_{redox} = 10^{\frac{mp(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}}$

$$\frac{mp(E_1^0 - E_2^0)}{0,059} = \log 100 = 2$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{2 \cdot 0,059}{2} = 0,059 \text{ V}$$

b) $\frac{[A^{3+}]^2 [B^{4+}]}{[A^{4+}]^2 [B^{2+}]} = \frac{1}{10^{-6}} = 10^6$

$10^6 > 10^2$, reacția se deplasează spre dreapta;

c) $\frac{[A^{3+}]^2 [B^{4+}]}{[A^{4+}]^2 [B^{2+}]} = 1.$

$1 < 10^2$, reacția se deplasează spre stînga.

6. Să se calculeze constanta de echilibru pentru reacția: $3Br_2 + 6HO^- \rightleftharpoons BrO_3^- + 5Br^- + 3H_2O$. Să se răspundă la ce pH, disproporționarea are loc spontan, știind că:

$[Br_2] = [BrO_3^-] = [Br^-] = 8 \cdot 10^{-1}$ ion-g · l^{-1} și $E^0_{2\, BrO_3^-/Br_2} = 1,423$ V

$E^0_{Br_2/2Br^-} = 1,067$ V.

Rezolvare:

$$K_{redox} = \frac{[BrO_3^-][Br^-]^5}{[Br_2]^3 [HO^-]^6}$$

$$2BrO_3^- + 10e^- + 12H^+ \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O \quad E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{10} \log \frac{[BrO_3^-]^2[H^+]^{12}}{[Br_2]}$$

$$5\,Br_2 + 10\,e^- \rightleftharpoons 10\,Br^- \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{10} \log \frac{[Br_2]^5}{[Br^-]^{10}}.$$

La echilibru: $E_1 = E_2$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0{,}059}{10} \log \frac{[Br_2]^5}{[Br^-]^{10}} - \frac{0{,}059}{10} \log \frac{[BrO_3^-]^2\,[H^+]^{12}}{[Br_2]}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0{,}059}{10} \log \frac{[Br_2]^5\,[Br_2]}{[Br^-]^{10}\,[BrO_3^-]^2\,[H^+]^{12}}.$$

Se înlocuiește: $[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[HO^-]}$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0{,}059}{10} \log \frac{[Br_2]^6\,[HO^-]^{12}}{[Br^-]^{10}\,[BrO_3^-]^2\,K_{H_2O}^{12}} = \frac{0{,}059}{5} \log \frac{[Br_2]^3\,[HO^-]^6}{[Br^-]^5\,[BrO_3^-]\,K_{H_2O}^6}$$

$$\frac{5(E_1^0 - E_2^0)}{0{,}059} = \log \frac{1}{K_{redox} K_{H_2O}^6}$$

$$\frac{1}{K_{redox} \cdot K_{H_2O}^6} = 10^{\frac{5(E_1^0 - E_2^0)}{0{,}059}} = 10^{\frac{5(1{,}423 - 1{,}067)}{0{,}059}} = 10^{30}$$

$$\frac{1}{K_{redox}} = 10^{30} \cdot 10^{-84} = 10^{-54}; \quad K_{redox} = 10^{54}$$

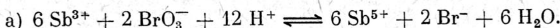
$$10^{54} = \frac{8 \cdot 10^{-1} \cdot (8 \cdot 10^{-1})^5}{(8 \cdot 10^{-1})^3 \cdot [HO^-]^6}; \quad [HO^-]^6 = \frac{(8 \cdot 10^{-1})^6}{10^{54} \cdot (8 \cdot 10^{-1})^3} = 5{,}12 \cdot 10^{-55}$$

$$[HO^-] = \sqrt[6]{0{,}512 \cdot 10^{-54}} = 8{,}95 \cdot 10^{-10}$$

$$pOH = 10 - 0{,}95 = 9{,}05; \quad pH = 14 - 9{,}05 = 4{,}95.$$

7. Raportul $[Sb^{3+}]/[Sb^{5+}]$ la stabilirea echilibrului, la titrarea stibiului (III) în mediu acid cu o soluție de bromat de potasiu este egal cu 10^{-14}. Să se calculeze: a) constanta echilibrului redox și b) diferența dintre potențialele standard ale celor două sisteme, știind că pH-ul este zero.

Rezolvare:



a) $6\,Sb^{3+} + 2\,BrO_3^- + 12\,H^+ \rightleftharpoons 6\,Sb^{5+} + 2\,Br^- + 6\,H_2O.$

La echilibru: $[Sb^{5+}] = [Br^-]$ și $[Sb^{3+}] = [BrO_3^-]$

$$\frac{[Sb^{5+}]}{[Sb^{3+}]} = \frac{[Br^-]}{[BrO_3^-]} = \sqrt[2+6]{K}$$

$$(10^{14})^8 = K = 10^{112}$$

b) $$\frac{12(E_1^0 - E_2^0)}{0{,}059} = 112$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{112 \cdot 0{,}059}{12} = 0{,}551\ \text{V}.$$

8. O soluție de clorură de staniu (II) $5 \cdot 10^{-2}$ n este titrată cu o soluție de permanganat de potasiu 10^{-1} n. Să se calculeze: a) potențialul redox al reacției și b) următoarele raporturi: $[Sn^{4+}]/[Sn^{2+}]$, $[MnO_4^-]/[Mn^{2+}]$ la echivalență. Se dau:

$$E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}150\ V; \quad E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}500\ V$$

Rezolvare:

a) $$E_{echiv.} = \frac{2 \cdot 0{,}150 \cdot + 5 \cdot 1{,}500}{7} = 1{,}114\ V$$

b) $$K_{redox} = 10^{\frac{2 \cdot 5(1{,}500 - 0{,}150)}{0{,}059}} = 10^{228{,}80}$$

$$\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = \sqrt[7]{10^{228{,}80}} = 10^{32{,}69}$$

$$\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = 10^{-32{,}69}.$$

Rezultatele se pot verifica astfel:



$$5\ Sn^{2+} + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ \rightleftharpoons 5\ Sn^{4+} + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

$$K_{redox} = \frac{[Sn^{4+}]^5\ [Mn^{2+}]^2}{[Sn^{2+}]^5\ [MnO_4^-]^2\ [H^+]^{16}}$$

(Pentru pH = 0, deoarece în aceste condiții are loc titrarea):

$$K_{redox} = (10^{32{,}69})^5 \cdot (10^{32{,}69})^2 = 10^{228{,}8}.$$

9. Să se calculeze diferența dintre potențialele standard a două sisteme redox ($m = 1$, $p = 1$), știind că la echivalență la titrarea red_2 cu ox_1 a rămas neoxidat red_2 în proporție de 0,10%.

Rezolvare:

$$red_2 + ox_1 \rightleftharpoons red_1 + ox_2 \qquad K_{redox} = \frac{[red_1]\ [ox_2]}{[red_2]\ [ox_1]}$$

$$K_{redox} = \frac{99{,}9 \cdot 99{,}9}{0{,}1 \cdot 0{,}1} = 9{,}98 \cdot 10^5$$

$$E_1 = E_1^0 + 0{,}059 \log \frac{[ox_1]}{[red_1]}$$

$$E_2 = E_2^0 + 0{,}059 \log \frac{[ox_2]}{[red_2]}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = 0{,}059 \log \frac{[ox_2]}{[red_2]} - 0{,}059 \log \frac{[ox_1]}{[red_1]} = 0{,}059 \log \frac{[ox_2]\ [red_1]}{[red_2]\ [ox_1]}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = 0{,}059 \log K_{redox} = 0{,}059 \log 9{,}98 \cdot 10^5$$

$$E_1^0 - E_2^0 = 0{,}059\,(5 + 0{,}999) = 0{,}059 \cdot 5{,}999 = 0{,}354\ V.$$

10. Să se calculeze constanta echilibrului redox pentru reacția: $H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+$

Se dau: $E^0_{I_2/2I^-} = 0{,}540$ V; $E^0_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} = 0{,}495$ V.

Rezolvare:

$$K = \frac{[H_3AsO_4]\,[I^-]^2\,[H^+]^2}{[H_3AsO_3]\,[I_2]}.$$

La echivalență: $E_1 = E_2$

$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \quad E_1 = E_1^0 + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + H_2O; \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[AsO_4^{3-}]\,[H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]}$$

$$E_1^0 + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[I_2]}{[I^-]^2} = E_2^0 + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[AsO_4^{3-}]\,[H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[AsO_4^{3-}]\,[H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]} - \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[I_2]}{[I^-]^2} =$$

$$= \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[AsO_4^{3-}]\,[I^-]^2\,[H^+]^2}{[AsO_3^{3-}]\,[I_2]}.$$

$$K = 10^{\frac{2(E_1^0 - E_2^0)}{0{,}059}} = 10^{\frac{2(0{,}045)}{0{,}059}} = 35.$$

11. Se consideră titrarea unei soluții 0,4 m de acid arsenios cu o soluție de iod. Volumul final este 100 cm^3, iar concentrația finală în ioni de iodură de 10^{-2} m. Se dau: $K_{redox} = 35$; $M_{H_3AsO_3} = 126$.

Se cere:

a) Cîți mmoli acid arsenios rămîn netitrați la $pH = 6$?

b) Se poate realiza titrarea în aceste condiții?

Rezolvare:



$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+$$

a) $[I^-] = 10^{-2}$; $[H_3AsO_4] = \dfrac{10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-3}$.

La echivalență: $[H_3AsO_4] = [I_2]$

$$35 = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-12}}{[H_3AsO_3]^2}; \quad [H_3AsO_3]^2 = \frac{5 \cdot 10^{-19}}{35} = 1{,}43 \cdot 10^{-20}$$

$$[H_3AsO_3] = \sqrt{1{,}43 \cdot 10^{-20}} = 1{,}19 \cdot 10^{-10}.$$

b) Titrarea este posibilă deoarece $[H_3AsO_3]$ netitrat este foarte mică: $1{,}19 \cdot 10^{-10}$ mol $\cdot$ l^{-1} $= 126 \cdot 1{,}19 \cdot 10^{-10} = 1{,}50 \cdot 10^{-8}$ g $\cdot$ l^{-1}.

12. Considerînd potențialul standard al sistemului Fe (III)/Fe(II) egal cu 0,700 volți, să se calculeze: a) potențialul cuplului redox (Fe(III)/Fe(II)) atunci cînd $[Fe^{2+}] = 10^{-1}$ m și reprezintă 98% din acest amestec. b) Ce devine $[Fe^{3+}]$ pentru un potențial redox al cuplului de $-3{,}000$V, concentrația în fer (II) rămînînd aceeași?

Rezolvare:

a) $E = 0{,}700 + 0{,}059 \log \frac{2}{98} = 0{,}600$ V

b) $-3{,}000 = 0{,}700 + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{10^{-1}}$; $\quad \log \frac{[Fe^{3+}]}{10^{-1}} = -62{,}71$

$[Fe^{3+}] = 10^{-63{,}71}$ mol · l^{-1}.

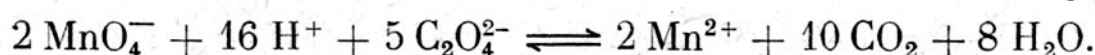
13. Se titrează acidul oxalic cu o soluție de permanganat de potasiu în mediu acid. Să se calculeze potențialul la echivalență cunoscînd potențialele standard ale celor două sisteme și pH-ul de lucru egal cu 0,50 unități. Se dau:

$$E^0_{(MnO_4^-/Mn^{2+})} = 1{,}500 \text{ V}; \quad E^0_{(C_2O_4^{2-}/2CO_2)} = -0{,}500 \text{ V}.$$

Rezolvare:

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \quad E_1 = E_1^0 + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$C_2O_4^{2-} - 2e^- \rightleftharpoons 2\,CO_2 \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[CO_2]^2}{[C_2O_4^{2-}]}$$



$$2\,MnO_4^- + 16\,H^+ + 5\,C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons 2\,Mn^{2+} + 10\,CO_2 + 8\,H_2O.$$

La echivalență: $E_1 = E_2 = E$.

$$2E = E_1^0 + E_2^0 + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{2+}]} + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[CO_2]^2}{[C_2O_4^{2-}]}$$

$$2E = E_1^0 + E_2^0 + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[CO_2]^2}{[C_2O_4{}^{2-}]} + \\ + \frac{0{,}059}{5} \log [H^+]^8$$

$$2E = E_1^0 + E_2^0 + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{1}{\sqrt[7]{K}} + \frac{0{,}059}{2} \log \sqrt[7]{K} + \frac{0{,}059}{5} \log [H^+]^8$$

$$2E = E_1^0 + E_2^0 - \frac{0{,}059}{5} \cdot \frac{1}{7} \log K + \frac{0{,}059}{2} \cdot \frac{1}{7} \log K + \frac{0{,}059}{5} \log [H^+]^8$$

$$2E = E_1^0 + E_2^0 - \frac{1}{7}\,\frac{0{,}059}{5} \cdot \frac{10\,(E_1^0 - E_2^0)}{0{,}059} + \frac{1}{7} \cdot \frac{0{,}059}{2} \cdot \frac{10\,(E_1^0 - E_2^0)}{0{,}059)} + \\ + \frac{0{,}059}{5} \log [H^+]^8$$

$$2E = E_1^0 + E_2^0 - \frac{1}{7}\cdot 2(E_1^0 - E_2^0) + \frac{1}{7}\cdot 5(E_1^0 - E_2^0) - \frac{8}{5}\cdot 0{,}059\ pH$$

$$2E\cdot 7 = 7E_1^0 + 7E_2^0 - 2E_1^0 + 2E_2^0 + 5E_1^0 - 5E_2^0 - \frac{7\cdot 8}{5}\cdot 0{,}059\ pH$$

$$2\cdot 7\cdot E = 10E_1^0 + 4E_2^0 - \frac{7\cdot 8}{5}\cdot 0{,}059\ pH$$

$$E = \frac{5E_1^0 + 2E_2^0}{7} - \frac{4}{5}\cdot 0{,}059\ pH$$

$$E = \frac{5\cdot 1{,}5 - 2\cdot 0{,}5}{7} - \frac{4}{5}\cdot 0{,}059\cdot 0{,}5$$

$$E = 0{,}930 - 0{,}024 = 0{,}906\ \text{V}.$$

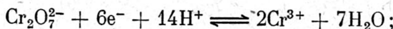
14. Se dă sistemul: $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$. Să se calculeze potențialul la punctul de echivalență. Reacția are loc în mediu de acid sulfuric de concentrație $2{,}5\cdot 10^{-1}$ mol·l^{-1}, $E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}_r} = 1{,}100$ V; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}770$ V.

Rezolvare:

$[H^+] = 2[H_2SO_4] = 5\cdot 10^{-1}$ ion-g·l^{-1}; $pH = 1 - \log 5 = 0{,}30.$

$$K_{redox} = \frac{[Cr^{3+}]^2\cdot [Fe^{3+}]^6}{[Cr_2O_7^{2-}]\cdot [Fe^{2+}]^6\,[H^+]^{14}}.$$

Se scriu sistemele redox simple:



$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O;$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0{,}059}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}]\,[H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

$$Fe^{2+} - e^- \rightleftharpoons Fe^{3+};\quad E_2 = E_2^0 + 0{,}059\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}.$$

La echivalență: $E_1 = E_2 = E$.

Se însumează cele două potențiale redox:

$$2E = E_1^0 + E_2^0 + \frac{0{,}059}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}]\,[H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} + 0{,}059\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$2E = E_1^0 + E_2^0 - \frac{0{,}059}{6}\log\sqrt[7]{K} + 0{,}059\log\sqrt[7]{K} + \frac{0{,}059}{6}\log\,[H^+]^{14}$$

$$2E = E_1^0 + E_2^0 - \frac{0{,}059}{6}\cdot\frac{1}{7}\cdot\frac{6(E_1^0 - E_2^0)}{0{,}059} + 0{,}059\cdot\frac{1}{7}\cdot\frac{6(E_1^0 - (E_2^0)}{0{,}059} -$$

$$- \frac{14\cdot 0{,}059}{6}\,pH$$

$$14E = 7E_1^0 + 7E_2^0 - E_1^0 + E_2^0 + 6E_1^0 - 6E_2^0 - \frac{49}{3} \cdot 0,059\ p\text{H}$$

$$14E = 12E_1^0 + 2E_2^0 - \frac{49}{3} \cdot 0,059\ p\text{H}$$

$$14E = 12 \cdot 1,100 + 2 \cdot 0,770 - \frac{49}{3} \cdot 0,059 \cdot 0,30$$

$$14E = 13,200 + 1,540 - 0,289 = 14,451$$

$$E = \frac{14,451}{14} = 1,032\ \text{V}.$$

15. Presupunînd că potențialul la punctul de echivalență este 0,330 V, să se calculeze valorile lui E_1^0 și E_2^0 pentru reacția de titrare: $2A^{3+} + B^{2+} \rightleftharpoons 2A^{2+} + B^{4+}$, știind că:

$$E_1^0 = E_2^0 = 0,550.$$

Rezolvare:

$$\frac{E_1^0 + 2E_2^0}{3} = 0,330$$

$$E_1^0 - E_2^0 = 0,550$$

$$\begin{cases} E_1^0 + 2E_2^0 = 0,990 \\ E_1^0 - E_2^0 = 0,550 \end{cases}$$

$$3E_2^0 = 0,990 - 0,550; \quad E_2^0 = \frac{0,440}{3} = 0,147\ \text{V}$$

$$E_1^0 = 0,550 + 0,147; \quad E_1^0 = 0,697\ \text{V}.$$

16. Să se calculeze raportul $[Sn^{4+}]/[Sn^{2+}]$ pentru o soluție ce conține cei doi ioni și are potențialul redox egal cu 0,0692 V. Se dă: $E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,140$ V.

Rezolvare:

$$0,0692 = 0,140 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$$

$$-\frac{0,0708 \cdot 2}{0,059} = \log \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = -2,4.$$

$$\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = 10^{-2,4} = 4 \cdot 10^{-3}.$$

17. La oxidarea ionului A^{2+} în proporție de 90%, în reacția: $A^{2+} - 2e^- \rightleftharpoons A^{4+}$, potențialul redox al cuplului este 0,440 V. Să se calculeze potențialul standard al cuplului.

Rezolvare:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[A^{4+}]}{[A^{2+}]}$$

$$0{,}440 = E^\circ + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{90}{10} = E^\circ + 0{,}028$$

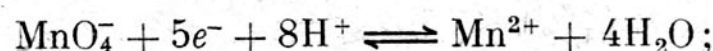
$$E^\circ = 0{,}440 - 0{,}028 = 0{,}412 \text{ V}$$

18. Să se arate că potențialul la punctul de echivalență în reacția: $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$
este:

$$E = \frac{5E_1^0 + E_2^0}{6} - 0{,}047\,pH$$

E_1^0 și E_2^0 sînt potențialele standard ale sistemelor MnO_4^-/Mn^{2+} și respectiv Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Rezolvare:



$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O;$$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}; \quad E_2 = E_2^0 + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

La echivalență, $E_1 = E_2 = E$.

$$2E = E_1^0 + E_2^0 + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} - \frac{0{,}059 \cdot 8}{5} pH$$

$$2E = E_1^0 + E_2^0 - \frac{0{,}059}{5} \log \sqrt[6]{K} + 0{,}059 \log \sqrt[6]{K} - \frac{0{,}059 \cdot 8}{5} pH$$

$$2E = E_1^0 + E_2^0 - \frac{0{,}059}{5 \cdot 6} \cdot \frac{5(E_1^0 - E_2^0)}{0{,}059} + \frac{0{,}059}{6} \cdot \frac{5(E_1^0 - E_2^0)}{0{,}059} - \frac{0{,}059 \cdot 8}{5} pH$$

$$12E = 6E_1^0 + 6E_2^0 - E_1^0 + E_2^0 + 5E_1^0 - 5E_2^0 - \frac{0{,}059 \cdot 8 \cdot 6}{5} pH$$

$$12E = 10E_1^0 + 2E_2^0 - \frac{0{,}059 \cdot 8 \cdot 6}{5} pH$$

$$E = \frac{5E_1^0 + E_2^0}{6} - 0{,}047\,pH.$$

19. Concentrațiile celor două forme ale echilibrului redox: $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ corespund următorului raport $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 10^{10}$.

a) Care este potențialul redox?

b) Ce va deveni $[Fe^{3+}]$, atunci cînd potențialul redox capătă valoarea $-2,790$ V, pentru $[Fe^{2+}] = 10^{-1}$ ion-g · l^{-1}. Se dă: $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,770V$.

Rezolavre:

a) $E = 0,770 + 0,059 \log 10^{-10} = 0,770 - 0,590 = 0,180$ V

b) $-2,790 = 0,770 + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{10^{-1}}$

$$\frac{-3,560}{0,059} = \log \frac{[Fe^{3+}]}{10^{-1}} = -60,34$$

$\log [Fe^{3+}] + 1 = -60,34$; $[Fe^{3+}] = 10^{-61,34}$.

20. Constanta următorului echilibru redox: $A^{5+} + B^{2+} \rightleftharpoons A^{3+} + B^{4+}$ este 10^{36}. Ce valoare are potențialul la echivalență, dacă $E^0_2 = \frac{2}{3} E^0_1$?

Rezolvare:

$$10^{36} = 10^{\frac{4(E^0_1 - E^0_2)}{0,059}}; \quad \frac{4(E^0_1 - E^0_2)}{0,059} = 36$$

$$E^0_1 - E^0_2 = \frac{36 \cdot 0,059}{4} = 0,531 \text{ V}$$

$$E^0_2 = \frac{2}{3} E^0_1$$

$$E^0_1 - \frac{2}{3} E^0_1 = 0,531$$

$$E^0_1 = 1,593 \text{ V}$$

$$E^0_2 = 1,062 \text{ V}$$

$$E_{echiv.} = \frac{1,593 + 1,062}{2} = 1,328 \text{ V.}$$

b. Probleme și aplicații propuse

1. Să se calculeze constanta echilibrului redox în reacția: $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + S^{4+}_n$. Care este concentrația în ioni Fe^{3+} într-o soluție ce conține ionii: S^{2+}_n, Sn^{4+} și Fe^{2+}, fiecare de concentrație 10^{-1} m? Se dau: $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,770$ V;

$E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,150$ V.

R. 10^{21}; $3,16 \cdot 10^{-12}$ m.

2. O foiță de cupru pur este introdusă în 100 cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric 1 m. Considerînd posibil echilibrul: $Cu + 2H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + H_2$ se cere:

a) Care este concentrația în ioni Cu^{2+}?

b) Cîți atomi de cupru s-au dizolvat?

Se dau: $E^0_{(Cu^{2+}/Cu)} = 0{,}340$ V; $E^0_{(2H^+/H_2)} = 0{,}000$ V.

R. $3{,}02 \cdot 10^{-14}$ m; $1{,}88 \cdot 10^9$ atomi.

3. O probă ce conține 5 mmoli Sn^{2+} se titrează cu o soluție de Fe^{3+}. Să se calculeze $[Sn^{2+}]$, $[Sn^{4+}]$, $[Fe^{2+}]$ și $[Fe^{3+}]$ la echivalență. Se consideră volumul soluției de 100 cm³. Se dau:
$E^0_{(Sn^{4+}/Sn^{2+})} = 0{,}150$ V; $E^0_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = 0{,}700$ V.

R. $3 \cdot 10^{-8}$; $5 \cdot 10^{-2}$; 10^{-1}; $6 \cdot 10^{-8}$ m.

4. Se dă reacția redox: $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$. Să se calculeze constanta acestui echilibru redox pentru $[IO_3^-] = 10^{-1}$ m; $[I^-] = 5 \cdot 10^{-1}$ m și $[I_2] = 3 \cdot 10^{-1}$ m, la $pH = 4$.

R. $8{,}64 \cdot 10^{24}$.

5. Să se calculeze produsul de solubilitate al clorurii de cupru (I), știind că potențialul redox al echilibrului: $Cu^{2+} + e^- + Cl^- \rightleftharpoons CuCl$ are valoarea 0,570 V, iar al echilibrului: $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ are valoarea 0,167 V.

R. $1{,}48 \cdot 10^{-7}$.

6. Cum se modifică plotențialul redox al sistemului: $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$, la dublarea concentrației ionilor Mn^{2+}? De cîte ori trebuie să crească concentrația ionilor Mn^{2+} încît potențialul redox să se mofidice cu 0,020 V?

R. $3{,}54 \cdot 10^{-3}$ V; 49 ori.

7. Se găsesc în amestec ionii Br^- și BrO_3^-, fiecare de concentrație 10^{-1} m. Se adaugă acid sulfuric încît concenrația inițială a acestuia este 10^{-1} m. a) Care este pH-ul final al soluției? b) Care este potențialul redox la stabilirea echilibrului? Se dau: $E^0_{Br_2/2Br^-} = 1{,}070$ V; $E^0_{2BrO_3^-/Br_2} = 0{,}510$V.

R. a) 1,10; b) 0,925 V.

8. Se amestecă volume egale de soluții ce conțin ionii Fe^{3+} și respectiv SCN^-, fiecare avînd concentrația 10^{-1} m. La ce valoare trebuie să se fixeze potențialul soluției încît să dispară colorația roșie a complexului $FeSCN^{2+}$ (vizibilă începînd de la concentrația 10^{-6} m)? Se dau: $K_{s(FeSCN^{2+})} = 10^2$; $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}770$ V

R. $\leqslant 0{,}534$ V.

9. Cum se modifică potențialul redox al sistemului Ag^+/Ag dacă tăria ionică a soluției variază de la zero la 0,2?

R. $9{,}44 \cdot 10^{-3}$ V.

2.4.6. Curbe de titrare

Titrările redox se bazează pe modificarea concentrațiilor celor două forme (oxidată și redusă) ale unui sistem redox la adăugarea de reactiv, ceea ce corespunde la modificarea pe parcursul titrării a potențialului redox al sistemului.

Curbele de titrare redox sînt reprezentări grafice ale proceselor de titrare redox și urmăresc variația potențialului sistemului analizat în funcție de cantitate, de procent sau de volum titrant adăugat. Valorile potențialelor în diferite momente ale titrării se calculează cu ajutorul relației lui *Nernst*, cunoscînd potențialele standard ale sistemelor ce participă la reacție, precum și raportul concentrațiilor, formă oxidată/formă redusă.

Forma curbelor de titrare este diferită, după cum se titrează reducători cu oxidanți sau substanțe oxidante cu reducători, amestecuri de oxidanți sau amestecuri de reducători.

În figura 2.6. se arată modul cum variază potențialul în funcție de procentul de reactant (de data aceasta oxidant) pentru diferite cupluri redox. Curbele pentru cupluri redox cu potențiale mai mari decît 1 V sînt reprezentate pe o scară la dreapta celor cu potențiale mai mici decît 1 V. S-a procedat astfel pentru a se accentua faptul, că o curbă de titrare se compune din două ramuri cu un salt corespunzător procentului de titrant de 100%.

Curbele de titrare redox prezintă următoarele caracteristici:

— la începutul titrării și după punctul de echivalență potențialul variază lent, prezentînd o variație bruscă la momentul de echivalență;

— variația potențialului la puctul de echivalență depinde de natura celor două sisteme redox simple. Saltul va fi cu atît mai pronunțat cu cît diferența dintre potențialele standard ale celor două sisteme simple este mai mare;

— forma curbei de titrare variază în funcție de numărul de electroni schimbați între cele două sisteme în procesul redox. Cu cît numărul de electroni transferați este mai mare, curba este mai aplatizată. Forma curbei de titrare este, de fapt, determinată de cele două ramuri (ramura corespunzătoare reducătorului și cea corespunzătoare oxidantului) care alcătuiesc curba;

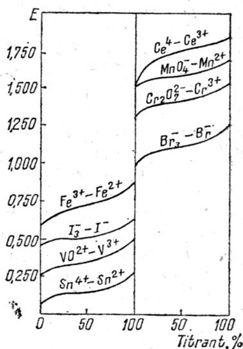


Fig. 2.6. Variația potențialului în funcție de procentul de oxidant adăugat.

— curbele sînt asimptotice la verticala corespunzătoare la zero și la 100% reactant adăugat. Porțiunile curbelor ce corespund unui adaus de 50% titrant sînt plate (potențialul în acest moment al titrării este dat de potențialul standard al cuplului redox). Stabilizarea potențialului în această regiune este analogă acțiunii de tamponare a unei perechi acid-bază în jurul domeniului de pH egal cu pKa.

O reacție chimică pentru a fi utilizată în scop cantitativ trebuie să fie practic totală. Acest termen de total (complet) trebuie înțeles numai cu anumită precizie în determinare și de aceea saltul la echivalență se delimitează în funcție de eroarea admisă în titrarea respectivă.

2.4.7. Indicarea punctului de echivalență în titrarea redox

Indicarea punctului de echivalență în titrimetria redox se poate realiza chimic (indicarea vizuală) și fizico-chimic (indicarea instrumentală). *Indicarea chimică* se efectuează în mai multe moduri:

— unul dintre participanții la reacție poate fi o substanță colorată ce poate funcționa ca indicator; de exemplu, soluția de iod, soluția de permanganat de potasiu ș.a.;

— prin intermediul unor substanțe chimice care reacționează într-un mod specific cu unul dintre participanții la titrare, conducînd la o substanță colorată; de exemplu, culoarea albastră a amidonului cu iodul, sau culoarea roșie a ionului Fe(III) cu ionul tiocianat;

— prin întrebuințarea indicatorilor sisteme redox la care cele două forme (oxidată și redusă) sînt diferit colorate.

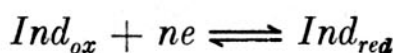
Indicarea instrumentală presupune măsurarea cu un aparat a variației unei mărimi fizice.

— În titrările redox există posibilitatea de a urmări prin intermediul unui sistem de doi electrozi (electrod inert — indicator de electroni — și un electrod de referință), potențialul soluției în timpul titrării (titrare potențiometrică).

Dintre indicatorii chimici prezintă importanță pentru titrările redox, grupa indicatorilor sisteme redox, din care fac parte:

— indicatorii redox de culoare;
— indicatorii reactivi ai ionilor;
— indicatorii turbidimetrici;
— indicatorii de fluorescență.

Domeniul de viraj al indicatorilor — sisteme redox —. Se desemnează cuplul redox al indicatorului:



$$Ind_{ox} + ne \rightleftharpoons Ind_{red}$$

în care:

Ind_{ox} este forma oxidată a indicatorului;
Ind_{red} — forma redusă a indicatorului;
n — numărul de electroni transferați.

Cele două forme (Ind_{ox} şi Ind_{red}) sînt diferit colorate.
Potenţialul sistemului este dat de relaţia lui *Nernst*.

$$E_{Ind} = E^0_{Ind} + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]} \quad (9)$$

în care: E^0_{Ind} este potenţialul standard al sistemului indicator.

Domeniul de viraj al unui indicator redox este definit ca fiind intervalul de potenţial în care indicatorul îşi modifică o anumită proprietate (culoare, turbiditate, fluorescenţă). Raportul de culoare este dat de raportul concentraţiilor celor două forme diferit colorate.

Pentru a fixa cele două limite ale domeniului de viraj se va înlocui în relaţia lui *Nernst* raportul de culoare o dată prin $\frac{90}{9}$ şi a doua oară prin $\frac{9}{90}$.

Culoarea formei Ind_{ox} $\quad E_{Ind} = E^0_{Ind} + \frac{0{,}059}{n} \log 10; \quad E_{Ind} = E^0_{Ind} + \frac{0{,}059}{n}$

Culoarea formei Ind_{red} $\quad E_{Ind} = E^0_{Ind} + \frac{0{,}059}{n} \log 10^{-1}; \quad E_{Ind} = E^0_{Ind} - \frac{0{,}059}{n}$.

$$\text{Domeniul de viraj, } \Delta E_{Ind} = 2\, \frac{0{,}059}{n}\, \text{V}, \quad (10)$$

este cu atît mai îngust cu cît numărul electronilor schimbaţi între cele două forme ale sistemului indicator este mai mare. Valoarea domeniului de viraj mai este influenţată şi de condiţiile de lucru, dintre care pH-ul constituie un factor important. În interiorul domeniului de viraj există o valoare de potenţial la care se sesizează bine schimbarea indicatorului. Acest punct poartă numele de *potenţial al punctului de titrare* sau *potenţialul de tranziţie* al indicatorului. Este notat E_T.

În tabelul 2.3 sînt prezentaţi cîţiva indicatori utilizaţi frecvent în titrările redox.

Tabelul 2.3.

Indicatori redox frecvent utilizaţi

Indicatorul	Schimbarea culorii	Potenţialul de tranziţie, V
difenilamina	incolor-albastru	0,760
benzidina	incolor-albastru	0,920
Sarea de sodiu a acidului difenilaminosulfonic	incolor-violet purpură	0,850
acidul fenil-antranilic	incolor-violet	1,080
albastrul de metilen	incolor-albastru	0,530
feroina	roşu-albastru pal	1,140
nitro-fenantrolina de fer (II)	roşu violet-albastru verzui	1,300
dimetilglioxina de fer (II)	roşu-galben	0,250
amidonul	incolor-albastru	0,650
α-nafto-flavona	incolor-albastru	0,900

La selecționarea indicatorilor se au în vedere următoarele:

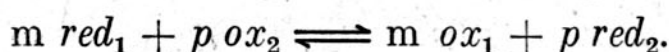
— domeniul de viraj al indicatorului să fie cuprins în domeniul de salt la echivalență și cît mai în interiorul acestuia;

— potențialul de tranziție al indicatorului să fie cît mai apropiat de potențialul punctului de echivalență.

2.4.8. Eroare de indicator (eroare de titrare)

În titrimetria redox, eroarea de titrare este datorată faptului că E_T (potențialul de tranziție) nu coincide cu E_{echiv} (potențialul la echivalență).

Titrarea reducătorilor. Se consideră un reducător (red_1) titrat cu un oxidant (ox_2)



$$\mathrm{m}\ red_1 + p\ ox_2 \rightleftharpoons \mathrm{m}\ ox_1 + p\ red_2.$$

Pentru: $E_T < E_{echiv}$ eroarea va avea semnul minus (—)

$$E_T = E_1^0 + \frac{0{,}059}{p} \log \frac{[ox_1]}{[red_1]}; \qquad \frac{[ox_1]}{[red_1]} = 10^{\frac{p(E_T - E_1^0)}{0.059}}$$

$$e_a = [red_1]_{netitrat}$$

$$[ox_1] = \frac{C_{red_1} v}{V} - e_a,$$

în care:

C_{red_1} este concentrația inițială a red_1;

v — volumul inițial al soluției;

V — volumul final al soluției.

Înlocuind în raportul concentrațiilor se obține:

$$\frac{\dfrac{C_{red_1} v}{V} - e_a}{e_a} = 10^{\frac{p(E_T - E_1^0)}{0{,}059}}$$

$$e_a = \frac{C_{red_1} v}{V} \cdot \frac{1}{1 + 10^{\frac{p(E_T - E_1^0)}{0{,}059}}}.$$

Se poate neglija 1 față de $10^{\frac{p(E_T - E_1^0)}{0{,}059}}$ deoarece $E_T > E_1^0$

$$e_r\% = -\frac{100}{10^{\frac{p(E_T - E_1^0)}{0{,}059}}} \tag{11}$$

Pentru $E_T > E_{echiv}$ eroarea are semnul plus (+)

$$E_T = E_2^0 + \frac{0{,}059}{m} \log \frac{[ox_2]}{[red_2]}; \quad \frac{[ox_2]}{[red_2]} = 10^{\frac{m(E_T - E_2^0)}{0{,}059}}$$

$$[ox_2] = e_a$$

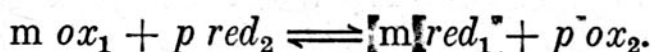
$$[red_2] = \frac{C_{ox_2} v}{V} + e_a$$

$$E_T = E_2^0 + \frac{0{,}059}{m} \log \frac{e_a}{\frac{C_{ox_2} v}{V} + e_a}; \quad e_a = \frac{C_{ox_2} \frac{v}{V} \cdot 10^{\frac{m(E_T - E_2^0)}{0{,}059}}}{1 - 10^{\frac{m(E_T - E_2^0)}{0{,}059}}};$$

Se poate neglija $10^{\frac{m(E_T - E_2^0)}{0{,}059}}$ față de 1, deoarece $E_T < E_1^0$

$$e_r\% = 100 \cdot 10^{\frac{m(E_T - E_2^0)}{0{,}059}}. \tag{12}$$

Titrarea oxidanților. Expresiile care dau erorile de titrare se obțin raționînd în mod asemănător, ca mai sus. Se scrie echilibrul redox:



$$m\, ox_1 + p\, red_2 \rightleftharpoons m\, red_1 + p\, ox_2.$$

Ordinea de titrare fiind aceasta, erorile vor fi date de relațiile de mai jos:

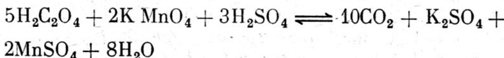
$$\text{Pentru } E_T < E_{echiv} : e_r\% = 100 \frac{1}{10^{\frac{m(E_T - E_2^0)}{0{,}059}}} \tag{13}$$

$$\text{Pentru } E_T > E_{echiv} : e_r\% = -100 \cdot 10^{\frac{p(E_T - E_1^0)}{0{,}059}} \tag{14}$$

a. Probleme și aplicații rezolvate

1. La titrarea unei probe de 0,1575 g acid oxalic cristalizat s-au consumat 12,50 cm³ dintr-o soluție de permanganat de potasiu. Să se determine normalitatea și titrul soluției de permanganat de potasiu. S-a lucrat în mediu de acid sulfuric. Se dau: $M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 126$; $M_{KMnO_4} = 158$.

Rezolvare:



$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightleftharpoons 10CO_2 + K_2SO_4 +$$
$$2MnSO_4 + 8H_2O$$

$$\frac{31{,}6 \cdot 0{,}1575}{63} = 0{,}0790 \text{ g } KMnO_4$$

$$\frac{0,0790 \cdot 1\,000}{12,50 \cdot 31,6} = 2 \cdot 10^{-1}\ \text{n}$$

$$T = \frac{0,0790}{12,50} = 6,3 \cdot 10^{-3}\ \text{g/cm}^3.$$

2. Cîți cm^3 dintr-o soluție de permanganat de potasiu 10^{-1} n sînt necesari pentru a oxida ferul (II) din 0,2130 g minereu cu un conținut de 20% fer? Se dau: $A_{Fe} = 55,85$; $M_{KMnO_4} = 158$.

Rezolvare:

$$\frac{20 \cdot 0,2130}{100} = 0,0426\ \text{g fer (II)}$$

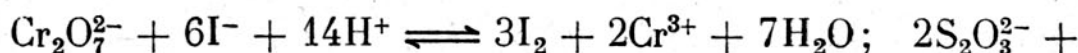


$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$\frac{0,0426 \cdot 1\,000}{5,585} = 7,63\ \text{cm}^3\ \text{soluție}\ KMnO_4.$$

3. La o soluție de iodură de potasiu s-au adăugat 15 cm^3 dintr-o soluție de bicromat de potasiu $2,5 \cdot 10^{-1}$ n. Iodul pus în libertate, după acidulare, a fost titrat cu 20,50 cm^3 dintr-o soluție de tiosulfat de sodiu. Care este normalitatea soluției de tiosulfat? Se dau: $M_{K_2Cr_2O_7} = 294$; $M_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 248$.

Rezolvare:



$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O; \quad 2S_2O_3^{2-} +$$



$$I_2 \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

$15 \cdot 2,5 \cdot 10^{-1}$ mechiv $K_2Cr_2O_7$ eliberează $15 \cdot 2,5 \cdot 10^{-1}$ mechiv I_2, care vor fi titrați de $15 \cdot 2,5 \cdot 10^{-1}$ mechiv $Na_2S_2O_3$

$$\frac{15 \cdot 2,5 \cdot 10^{-1} \cdot 248 \cdot 1\,000}{20,50 \cdot 1\,000} = 45,3659\ \text{g}\ Na_2S_2O_3$$

$$\frac{45,3659}{248} = 1,83 \cdot 10^{-1}\ \text{n}.$$

4. O probă de 0,5500 g substanță ce conține ioni Fe^{2+} și Fe^{3+} se dizolvă și se aduce la balon cotat de 250 cm^3. Se ia o probă de 100 cm^3 și se titrează cu o soluție de permanganat de potasiu aproximativ 10^{-1} n, cu factorul de corecție 0,9505, din care se cnsumă 20 cm^3. Într-o altă probă de 50 cm^3, după o prealabilă oxidare se determină ferul total, prin precipitare ca hidroxid de fer și calcinare la oxid. S-au obținut 0,1000 g Fe_2O_3. Care este conținutul procentual în Fe^{2+} și Fe^{3+} al materialului analizat? Se dau: $A_{Fe} = 55,85$; $M_{Fe_2O_3} = 159,70$.

Rezolvare:

$$\frac{5{,}585 \cdot 20 \cdot 0{,}9505}{1\,000} = 0{,}1062 \text{ g } Fe^{2+}/100 \text{ cm}^3$$

$$\frac{0{,}1062 \cdot 250}{100} = 0{,}2654 \text{ g } Fe^{2+}/250 \text{ cm}^3$$

$$\frac{0{,}2654 \cdot 100}{0{,}5500} = 48{,}26\% \; Fe^{2+}$$

$$\frac{0{,}1000 \cdot 55{,}85 \cdot 2}{159{,}70} = 0{,}0699 \text{ g fer total}/50 \text{ cm}^3$$

$$\frac{0{,}0699 \cdot 250}{50} = 0{,}3497 \text{ g fer total}/250 \text{ cm}^3$$

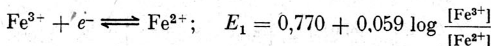
$$0{,}3497 - 0{,}2654 = 0{,}0843 \text{ g } Fe^{3+}$$

$$\frac{0{,}0843 \cdot 100}{0{,}5500} = 15{,}33\% \; Fe^{3+}.$$

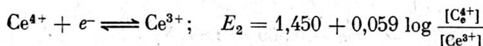
5. Să se trateze curba la titrarea a 100 cm³ soluție de fer (II) $5 \cdot 10^{-2}$n cu o soluție de ceriu (IV) de aceeași concentrație.

Se dau: $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}770$ V; $E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1{,}450$ V.

Rezolvare:



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}; \quad E_1 = 0{,}770 + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$



$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}; \quad E_2 = 1{,}450 + 0{,}059 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

% titrant	Relații de calcul	E, V
10	$E_1 = 0{,}770 + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$	0,714
50	$E_1 = 0{,}770 + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$	0,770
99	$E_1 = 0{,}770 + 0{,}059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$	0,888
100	$E = \frac{E^0_1 + E^0_2}{2}$	1,110
101	$E_2 = 1{,}450 + 0{,}059 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$	1,332

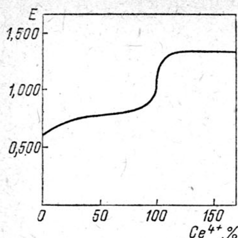


Fig. 2.7. Curba de titrare a ionului Fe^{2+} cu C_e^{4+}.

Curba de titrare este prezentată în fig. 2.7.

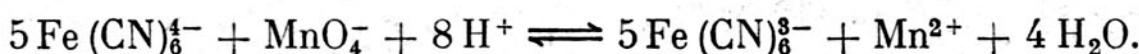
6. Să se delimiteze saltul la echivalență pentru $e_r = \pm 0{,}20\%$ la titrarea a 50 cm^3 dintr-o soluție de ferocianură de potasiu 10^{-1} n cu o soluție de permanganat de potasiu $2 \cdot 10^{-1}$ n. Să se calculeze eroarea de indicator la utilizarea acidului N — fenil-antranilic cu $E_T = 1{,}080$ V.

Se dau:

$$E_{Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}} = 0{,}410 \text{ V};$$

$$E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}500 \text{ V}.$$

Rezolvare:



$$5\,Fe(CN)_6^{4-} + MnO_4^- + 8\,H^+ \rightleftharpoons 5\,Fe(CN)_6^{3-} + Mn^{2+} + 4\,H_2O.$$

Se adaugă 24,95 cm^3 din soluția de $KMnO_4$ ($e_r = -0{,}20\%$)

$$E_1 = 0{,}410 + 0{,}059 \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} = 0{,}410 + 0{,}059 \log \frac{24{,}95}{0{,}05} = 0{,}569 \text{ V}.$$

Se adaugă 25,05 cm^3 soluție $KMnO_4$ ($e_r = +0{,}20\%$)

$$E_2 = 1{,}500 + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = 1{,}500 + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{10^{-2}}{5} = 1{,}468$$

$$\Delta E(e_r = \pm 0{,}20\%) = 1{,}468 - 0{,}569 = 0{,}899 \text{ V}$$

$$E_{echiv.} = \frac{0{,}410 + 5 \cdot 1{,}500}{6} = 1{,}318 \text{ V}$$

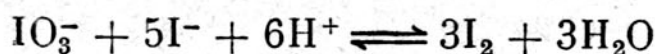
$E_T < E_{echiv.}$ (eroarea are semnul minus)

$$e_r = -\frac{100}{10^{\frac{p(E_T - E_1^0)}{0{,}059}}} = -\frac{100}{10^{\frac{(1{,}080-0{,}410)}{0{,}059}}} = -10^{-9{,}35}\,\%.$$

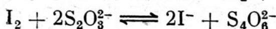
7. Se analizează conntinutul în acid sulfuric din 15 cm^3 dintr-o soluție prin titrare în prezență de amestec iodură-iodat existent în exces, cu soluție de tiosulfat aproximativ 10^{-1} n, avînd factorul de corecție egal cu 0,9852. S-au utilizat 10,50 cm^3 din soluția de tiosulfat. Care este titrul soluției de acid sulfuric?

Se dau: $A_I = 126{,}9$; $M_{H_2SO_4} = 98$.

Rezolvare:



$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$$



$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$\frac{12,69 \cdot 10,50 \cdot 0,9852}{1\,000} = 0,1313 \text{ g } I_2$$

$$\frac{49 \cdot 0,1313}{126,9} = 0,0507 \text{ g } H_2SO_4$$

$$T = \frac{0,0507}{15} = 3,38 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3.$$

8. Se ia o probă de 0,4120 g dintr-un material ce conține acid oxalic, oxalat acid de sodiu și impurități inerte. După dizolvare s-a titrat cu 15,92 cm³ dintr-o soluție de hidroxid de sodiu $2 \cdot 10^{-1}$ m (cu factor de corecție 1,0050). Aceeași cantitate a fost titrată cu 46,75 cm³ dintr-o soluție de permanganat de potasiu aproximativ 10^{-1} n, avînd factorul de corecție 0,9412. Să se calculeze procentele de acid oxalic și de oxalat acid de sodiu din materialul analizat.
Se dau: $M_{KMnO_4} = 158$; $M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 126$; $M_{NaHC_2O_4} = 112$.

Rezolvare:

neutralizare $\begin{cases} x \text{ cm}^3 \text{ titrează acidul oxalic.} \\ (15,92 - x) \text{ cm}^3 \text{ titrează oxalatul acid de sodiu} \end{cases}$

redox $\begin{cases} y \text{ cm}^3 \text{ titrează acidul oxalic} \\ (46,75 - y) \text{ cm}^3 \text{ titrează oxalatul acid de sodiu.} \end{cases}$

$$\begin{cases} \dfrac{63 \cdot 2 \cdot 10^{-1} \cdot 1,0050\, x}{1\,000} \text{ g } H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \\ \dfrac{112 \cdot 2 \cdot 10^{-1} \cdot 1,0050\ (15,92 - x)}{1\,000} \text{ g } NaHC_2O_4 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dfrac{63 \cdot 10^{-1} \cdot 0,9412y}{1\,000} \text{ g } H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O \\ \dfrac{56 \cdot 10^{-1} \cdot 0,9412(46,75 - y)}{1\,000} \text{ g } NaHC_2O_4 \end{cases}$$

$$\frac{63 \cdot 2 \cdot 10^{-1} \cdot 1,0050\, x}{1\,000} = \frac{63 \cdot 10^{-1} \cdot 0,9412\, y}{1000}$$

$$2,01x = 0,9412\ y; \qquad x = \frac{0,9412}{2,01} y$$

$$\frac{112 \cdot 2 \cdot 10^{-1} \cdot 1,0050\ (15,92 - x)}{1\,000} = \frac{56 \cdot 10^{-1} \cdot 0,9412\,(46,75 - y)}{1\,000}$$

$$4 \cdot 1{,}0050\,(15{,}92 - x) = 0{,}9412\,(46{,}75 - y)$$

$$63{,}9984 - 4{,}02\,x = 44{,}0011 - 0{,}9412\,y$$

$$19{,}9973 = 4{,}02\,\frac{0{,}9412}{2{,}01}\,y - 0{,}9412\,y$$

$$19{,}9973 = 0{,}9412\,y; \quad y = 21{,}25\ \text{cm}^3; \quad x = 9{,}95\ \text{cm}^3$$

$$15{,}92 - 9{,}95 = 5{,}97\ \text{cm}^3 \text{ și } 46{,}75 - 21{,}25 = 25{,}50\ \text{cm}^3$$

$$\frac{63{\cdot}2 \cdot 10^{-1} \cdot 1{,}0050 \cdot 9{,}95}{1\,000} = 0{,}1260\ \text{g}\ H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$$

$$\frac{0{,}1260 \cdot 100}{0{,}4120} = 30{,}58\%\ \text{acid oxalic}$$

$$\frac{112 \cdot 2 \cdot 10^{-1} \cdot 1{,}0050 \cdot 5{,}97}{1\,000} = 0{,}1344\ \text{g}\ NaHC_2O_4$$

$$\frac{0{,}1344 \cdot 100}{0{,}4120} = 32{,}62\%\ \text{oxalat acid de sodiu.}$$

9. Fenol-indofenolul este un indicator redox cu valoarea potențialului de tranziție egală cu 0,659 V. Să se calculeze conținutul procentual al celor două forme (oxidată și redusă) la virajul indicatorului.
Se dă: $E^0_{Ind} = 0{,}650$ V.

Rezolvare:

$$Ind_{ox} + 2e^- \rightleftharpoons Ind_{red.}; \quad E_T = E^\circ + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]}$$

$$0{,}659 = 0{,}650 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]}; \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]} = 10^{\frac{2(0{,}659 - 0{,}650)}{0{,}059}} = 10^{0{,}31}$$

$$\frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]} = 2; \quad [Ind_{ox}] = 2\,[Ind_{red}]; \quad [Ind_{ox}] = 66{,}67\%; \quad [Ind_{red}] = 33{,}33$$

10. Se determină magneziul indirect prin complexare cu oxină în exces și titrarea oxinei în mediu de acid clorhidric cu o soluție formată dintr-un amestec de bromură de potasiu-bromat de potasiu, în prezența unui indicator ireversibil (roșu de metil, metiloranj sau indigocarmin). S-au utilizat pentru titrare 12,50 cm³ din soluția de titrant care are normalitatea 10^{-1}, exprimată în bromat de potasiu.

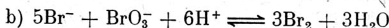
a) Cum se realizează determinarea?

b) Ce cantitate de magneziu a conținut proba analizată?

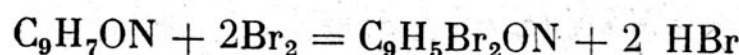
Se dau: $M_{oxină} = 145{,}265$; $A_{Mg} = 24$.

Rezolvare:

a) Se precipită ionii Mg^{2+} cu oxină în mediu bazic, tamponat cu amestec $NH_3 + NH_4Cl$. Se filtrează oxinatul format, se spală cu o soluție de amoniac 0,50%. Se dizolvă oxinatul pe filtru într-o soluție de HCl 2 n, iar soluția obținută se titrează cu soluția care conține $KBr + KBrO_3$ (cu titrul în bromat de potasiu).



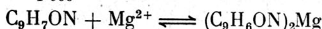
b) $5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3Br_2 + 3H_2O$



$$C_9H_7ON + 2Br_2 = C_9H_5Br_2ON + 2\ HBr$$

$$Echiv_{oxină} = \frac{145,265}{4} = 36,316$$

$$\frac{3,6316 \cdot 12,5}{1\ 000} = 0,0454 \text{ g oxină}$$



$$C_9H_7ON + Mg^{2+} \rightleftharpoons (C_9H_6ON)_2Mg$$

$$\frac{24 \cdot 0,0454}{2 \cdot 145,265} = 0,0038 \text{ g } Mg^{2+}.$$

11. Se titrează un amestec de ioni, Fe^{3+} și Sn^{4+}, în mediu de acid clorhidric cu o soluție de Ti^{3+}. Concentrațiile sînt următoarele: $[Fe^{3+}] = 2 \cdot 10^{-1}$ n; $[Sn^{4+}] = 10^{-1}$ n și $[T_i^{3+}] = 2 \cdot 10^{-1}$ n.

a) Să se calculeze potențialele la cele două puncte de echivalență;

b) Să se delimiteze salturile la echivalență pentru $e_r = \pm 8,00\%$.

c) Să se indice în ce condiții se va realiza titrarea staniului.

Se dau: $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,700$ V; $E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,150$ V;

$E^0_{Ti^{4+}/Ti^{+3}} = 0,040$ V.

Rezolvare:

a) Titrarea ionului Fe^{3+}: Titrarea ionului S_n^{4+}:

$$E = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{0,700 + 0,040}{2} = 0,370 \text{ V}; \quad E = \frac{2 \cdot 0,150 + 0,040}{3} = 0,113 \text{ V}.$$

b) Titrarea ionului Fe^{3+}:

$$E = 0,700 + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,700 + 0,059 \log \frac{8}{92} =$$

$$= 0,637 \text{ V}(e_r = -8,00\%)$$

$$E = 0,150 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[S_n^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = 0,150 + \frac{0,059}{2} \log \frac{92}{8} =$$

$$= 0,180 \text{ V}(e_r = +8,00\%)$$

$$\Delta E = 0,637 - 0,180 = 0,457 \text{ V}(e_r = \pm 8,00\%).$$

c) Titrarea ionului Sn^{4+}:

$$E = 0{,}150 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{8}{92} = 0{,}119 \text{ V} (e_r = -8{,}00\%)$$

$$E = 0{,}040 + 0{,}059 \log \frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]} = 0{,}040 + 0{,}059 \log \frac{100}{8} =$$

$$= 0{,}105 \text{ V} (e_r = +8{,}00\%)$$

$$\Delta E = 0{,}119 - 0{,}105 = 0{,}014 \text{ V} (e_r = \pm 8{,}00\%).$$

c) Deoaree saltul la echivalență pentru titrarea ionului Sn^{4+} este foarte îngust, se cere ca titrarea să se facă cu un indicator de fluorescență sau cu o soluție de comparație.

12. Se determină hidrochinona prin titrare cu o soluție de bicromat de potasiu în mediu acid, la 40—60°C, în prezență de indicator difenilamină. Se cere:

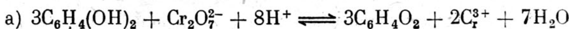
a) Să se scrie reacția redox;

b) Să se calculeze potențialul la echivalență;

c) Să se calculeze eroarea de indicator cunoscînd că $E_T = 0{,}760$ V.

Se dau: $E^0_{Q/H_2Q} = 0{,}700$ V; $E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1{,}100$ V

Rezolvare:



a) $3C_6H_4(OH)_2 + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \rightleftharpoons 3C_6H_4O_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

b) $E = \frac{mE^0_1 + pE^0_2}{m + p} = \frac{2 \cdot 0{,}700 + 6 \cdot 1{,}100}{8} = 1{,}000$ V

c) $E_T < E_{echiv.}$

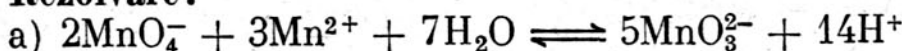
$$e_r = -\frac{100}{1 + 10^{\frac{2(0{,}760 - 0{,}700)}{0{,}059}}} = -\frac{100}{1 + 100} = 9{,}90 \cdot 10^{-1}\ \%.$$

13. Pentru determinarea cantității de ioni Mn^{2+} dintr-o soluție s-a utilizat titrarea cu o soluție de permanganat de potasiu aproximativ 10^{-1} m, cu factorul de corecție 1,0057, în mediu neutru.

a) Să se scrie reacția redox;

b) Să se calculeze normlaitatea soluției de Mn^{2+}, știind că pentru titrarea a 12,00 cm³ din soluția analizată s-au folosit 14,91 cm³ din soluția de permanganat de potasiu. Se dau: $A_{Mn} = 55$.

Rezolvare:



a) $2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 7H_2O \rightleftharpoons 5MnO_3^{2-} + 14H^+$

b) $\frac{55 \cdot 10^{-1} \cdot 14{,}91 \cdot 1{,}0057}{2 \cdot 1\,000} = 0{,}0412 \text{ g } Mn^{2+}$

$$\frac{0{,}0412 \cdot 1\,000 \cdot 2}{55 \cdot 12} = 1{,}25 \cdot 10^{-1} \text{ n}.$$

14. Se dau sistemele redox: $A^{3+} + e^- \rightleftharpoons A^{2+}$ și $B^{2+} - 2e^- \rightleftharpoons B^{4+}$. Se titrează cationul A^{3+} cu titrantul B^{2+}. Se cere:

a) Diferența dintre potențialele standard ale celor două sisteme știind că, saltul la echivalență pentru $e_r = \pm 1{,}00\%$ este 0,310 volți.

b) Să se calculeze valoarea constantei reacției redox.

Razolvare:

$$E_1 = E_1^0 + 0{,}059 \log \frac{1}{99} = E_1^0 - 0{,}118\ \text{V}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0{,}059}{2} \log 100 = E_2^0 + 0{,}059\ \text{V}$$

$$E_1 - E_2 = E_1^0 - 0{,}118 - E_2^0 - 0{,}059 = 0{,}310\ \text{V};$$

$$E_1^0 - E_2^0 = 0{,}487\ \text{V}$$

$$K = 10^{\frac{2 \cdot 0{,}487}{0{,}059}} = 10^{16{,}51} = 3{,}24 \cdot 10^{16}.$$

15. Presupunînd pentru problema de mai sus că potențialul la echivalență are valoarea 0,330 V, a) să se calculeze valorile potențialelor standard E_1^0 și E_2^0; b) care este eroarea de indicator dacă $E_T = 0{,}294$ V?

Rezolvare:

$$E_1^0 - E_2^0 = 0{,}487; \qquad E_1^0 = 0{,}487 + E_2^0$$

$$\frac{E_1^0 + 2E_2^0}{3} = 0{,}330; \qquad 0{,}487 + 3E_2^0 = 0{,}990;$$

$$E_2^0 = \frac{0{,}990 - 0{,}487}{3} = 0{,}168\ \text{V}; \qquad E_1^0 = 0{,}487 + 0{,}168 = 0{,}655\ \text{V}$$

b) $E_T < E_{echiv.}$ (eroarea are semnul plus)

$$e_r = 100 \frac{1}{10^{\frac{m(E_T - E_2^0)}{0{,}059}}} = \frac{100}{10^{\frac{2(0{,}294 - 0{,}168)}{0{,}059}}} = 5{,}37 \cdot 10^{-3}\%.$$

16. La titrarea unei substanțe reductoare, red_2, cu un oxidant, ox_1, în mediu de acid sulfuric, în prezența feroinei ($E_T = 1{,}100$ V), raportul $[ox_2]/[red_2]$ la echivalență este $10^{8{,}85}$, iar eroarea de indicator are valoarea $+10^{-4}$ %. a) Să se calculeze potențialele standard ale celor două sisteme, cunoscînd că fiecare sistem schimbă cîte un electron. b) Să se identifice cele două sisteme.

a) $red_2 + ox_1 \rightleftharpoons ox_2 + red_1 \qquad K_{redox} = \dfrac{[ox_2]\ [red_1]}{[red_2]\ [ox_1]}$

La echivalență: $[red_2] = [ox_1]$ și $[ox_2] = [red_1]$

Rezultă:

$$\frac{[ox_2]^2}{[red_2]^2} = \frac{[red_1]^2}{[ox_1]^2} = K = 10^{17.70}$$

$$K = 10^{\frac{E_1^0 - E_2^0}{0,059}} = 10^{17.7}; \quad E_1^0 - E_2^0 = 17,7 \cdot 0,059 = 1,044 \text{ V}$$

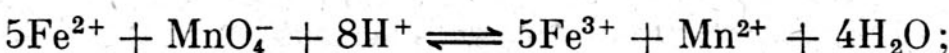
$$e_r = 100 \cdot 10^{\frac{E_T - E_1^0}{0,059}} = 10^{-4}; \quad 10^{\frac{E_T - E_1^0}{0,059}} = 10^{-6}; \; E_{T'} - E_1^0 = -0,354;$$

$E_1^0 = 1,454$ V; $E_2^0 = 0,410$ V.

b) Sistemul oxidant poate fi: $Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$, iar sistemul reducător: $Fe(CN)_6^{4-} - e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-}$.

17. Să se calculeze numărul de mg de fer(II) rămas neoxidat la titrarea a 4 mmoli cu o soluție de permanganat de potasiu $2 \cdot 10^{-2}$ m, considerînd că s-au adăugat în exces 0,10 cm³ din soluția de permanganat de potasiu, iar volumul final este de 100 cm³, pH-ul soluției este 0. Se dau: $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,500$ V; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,770$ V.

Rezolvare:



$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O;$$

$$K_{redox} = \frac{[Fe^{3+}]^5 \, [Mn^{2+}]}{[Fe^{2+}]^5 \, [MnO_4^-] \, [H^+]^8}$$

$$K = 10^{\frac{5 \cdot 0,730}{0,059}} = 10^{61.86}$$

$$[Fe^{2+}] = x \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$[Fe^{3+}] = 4 \cdot 10^{-2} - x \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{1}{5}[Fe^{3+}] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$[MnO_4^-] = \frac{0,10 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{100} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$10^{61.86} = \frac{(4 \cdot 10^{-2})^5 \cdot 8 \cdot 10^{-3}}{x^5 \cdot 2 \cdot 10^{-5}}; \quad x^5 = 4,096 \cdot 10^{-66.86}; \; x = 1,325 \cdot 10^{-13.37}$$

$x = 5,66 \cdot 10^{-14}$ moli fer(II);

$5,66 \cdot 10^{-14} \cdot 55,85 = 3,16 \cdot 10^{-12}$ g $= 3,16 \cdot 10^{-3}$ mg fer(II).

Se mai poate calcula în felul următor:

Deoarece momentul titrării este în apropierea punctului de echivalență se poate considera: $E_1 = E_2$

$$1,500 + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = 0,770 + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$1,469 = 0,687 - 0,059 \log x$; $\log x = -13,25$;

$x = 10^{-13.25} = 5,63 \cdot 10^{-14}$ moli

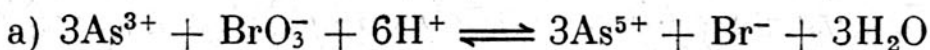
18. Se dozează arsenul (III) în mediu puternic acid prin titrare cu o soluție standard 10^{-1} n de bromat de potasiu.

a) Să se scrie reacțiile ce au loc.

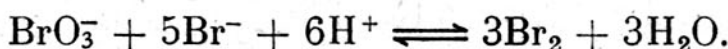
b) Ce indicatori pot fi utilizați, dacă se admite o eroare de $\pm 0{,}10\,\%$.

Se dau: $E^0_{As^{5+}/As^{3+}} = 1{,}000$ V; $E^0_{BrO_3^-/Br_2} = 1{,}480$ V.

Rezolavre:



a) $3As^{3+} + BrO_3^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3As^{5+} + Br^- + 3H_2O$



$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3Br_2 + 3H_2O.$

b) Saltul la echivalență

$$E_1 = 1{,}000 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{99{,}9}{0{,}1} = 1{,}086 \text{ V (pentru } e_r = -0{,}10\%)$$

$$E_2 = 1{,}480 + \frac{0{,}059}{5} \log \frac{0{,}1}{100} = 1{,}445 \text{ V (pentru } e_r = +0{,}10\%)$$

$$\Delta E = 0{,}359 \text{ V (pentru } e_r = \pm 0{,}10\%)$$

$$E_{echiv} = \frac{2 \cdot 1{,}000 + 5 \cdot 1{,}480}{7} = 1{,}343 \text{ V.}$$

Se va alege un indicator cu valoarea E_T cît mai apropiată de 1,343 V și cu domeniul de viraj cuprins între 1,086—1,445 V. Se pot folosi și indicatori ireversibili ca metiloranjul, roșul de metil ș.a.

b. Probleme și aplicații propuse

1. Se titrează 3 mmoli fer(II) cu o soluție de bicromat de potasiu. Volumul final al soluției este 100 cm³, iar pH-ul zero.

a) Cîți cm³ dintr-o soluție de bicromat de potasiu $2 \cdot 10^{-2}$ m se consumă în titrare?

b) Care este potențialul la echivalență?

c) Ce eroare se introduce în determinare dacă se utilizează un indicator cu $E_T = 1{,}080$?

Se dau: $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}770$ V; $E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1{,}100$ V.

R. 25 cm³; 1,053 V; 1,00%.

2. Să se stabilească titrul și normalitatea unei soluții de bicromat de potasiu, știind că pentru oxidarea a 10,1800 g de iodură de potasiu au fost necesari 50 cm³ din soluția de bicromat de potasiu. Se dau: $M_{KI} = 166$; $M_{K_2Cr_2O_7} = 294$.

R. $6 \cdot 10^{-2}$ g/cm³; 1,23 n

3. Să se delimiteze saltul în curba de titrare atunci cînd se titrează 100 cm^3 soluție de tiosulfat de sodiu 10^{-1} n cu o soluție de iod în iodură de potasiu de aceeași concentrație, pentru $e_r = \pm 0{,}30\%$. Care este eroarea la folosirea unui indicator cu $E_T = 0{,}350$ V? Se dau:

$$E_{S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}} = 0{,}220 \text{ V};\quad E^0_{I_2/2I^-} = 0{,}540 \text{ V}.$$

R. $\Delta E = 0{,}022$ V; $-6{,}29 \cdot 10^{-1}$ %.

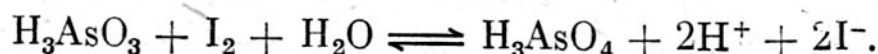
4. Să se calculeze diferența dintre potențialele standard a două sisteme redox ($m = 1$; $p = 1$), dacă la echivalență pentru titrarea: $red_1 + ox_2 \rightleftharpoons ox_1 + red_2$ a rămas neoxidat red_1 în proporție de 0,10%.

R. 0,354 V.

5. Indicatorul feroină-ferină are potențialul de tranziție 1,110 V, iar potnțialul standard al sistemului indicator este 1,060V. Să se calculeze procentul de indicator-formă oxidată, la potențialul de tranziție.

R. 87,62%.

6. a) Să se calculeze constanta redox pentru următoarea reacție:



$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2H^+ + 2I^-.$$

b) Se titrează acidul arsenios cu iod la $pH = 5{,}00$. Cîți mmoli iod sînt necesari pentru a titra 10 cm^3 dintr-o soluție de acid arsenios 10^{-1} n? Se dau: $E^0_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} = 0{,}580$ V; $E^0_{I_2/2I^-} = 0{,}620$ V.

R. 22,4; 0,5 mmoli.

7. La titrarea a 50 cm^3 de apă cu conținut mare de clor s-au întrebuințat 30 cm^3 dintr-o soluție de tiosulfat de sodiu cu titru $= 2{,}48 \cdot 10^{-3}$ g/cm^3. Ce procent de clor a conținut apa analizată? Se dă: $M_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 248$

R. 0,17%.

2.5. VOLUMETRIA BAZATĂ PE REACȚII DE PRECIPITARE (CU SCHIMB DE IONI)

Determinările volumetrice ce aparțin acestui grup de metode sînt mai puțin numeroase, deoarece reacțiile de precipitare pentru a putea fi utilizate în determinări prin titrare trebuie să satisfacă mai multe condiții:

— precipitatul să fie practic insolubil;

— precipitarea să decurgă cu viteză mare, încît determinarea să fie rapidă;

— rezultatele să nu fie denaturate, datorită efectelor de coprecipitare;

— precipitatul să aibă o compoziție definită exact;

— să existe posibilitatea determinării precise a punctul de echivalență.

2.5.1. Echilibrul de precipitare

Parametrul care indică gradul de separare cantitativă a unei reacții de precipitare este solubilitatea precipitatului. Cu cît un precipitat este mai greu solubil, cu atît reacția de formare a acestuia este mai completă, rezultînd, astfel, o variație mare a concentrației ionilor la punctul de echivalență al titrării.

Solubilitatea precipitatelor este exprimată prin produsul de solubilitate al acestora.

Pentru un electrolit greu solubil, de forma B_mA_n, constanta de echilibru a sistemului reversibil de disociere este dată de relația:

$$K_d = \frac{a^m_{B^{n+}} \cdot a^n_{A^{m-}}}{a_{B_mA_n}}, \quad (1)$$

în care:

$a_{B^{n+}}$ este activitatea în faza soluției a ionului B^{n+};
$a_{A^{m-}}$ — activitatea în faza soluție a ionului A^{m-};
$a_{B_mA_n}$ — activitatea fazei solide.

Activitatea fazei solide fiind constantă, rezultă:

$$a^m_{B^{n+}} \cdot a^n_{A^{m-}} = \text{constant} = P_s.$$

Produsul de solubilitate (P_s) al unui electrolit în soluție saturată este egal cu produsul activităților ionilor lui. La temperatură constantă, produsul de solubilitate este o mărime constantă.

În cazul precipitatelor greu solubile, concentrațiile ionilor precipitatului în soluție fiind foarte mici, tărie ionică a soluției tinde către zero și astfel, activitățile ionilor se pot înlocui prin concentrațiile lor molare.

În aceste condiții produsul de solubilitate este dat de expresia:

$$P_s = [B^{n+}]^m[A^{m-}]^n. \quad (2)$$

Relația solubilitate — produs de solubilitate, atunci cînd în soluție sînt numai ionii care participă la reacția de precipitare în raport stoechiometric, neexistînd alte efecte secundare (exces de ioni comuni, pH, agenți de complexare. ioni străini ș.a.) se deduce în modul următor:



$$mB^{n+} + nA^{m-} \rightleftharpoons B_mA_n. \quad (3)$$

Considerînd acest echilibru de precipitare, pentru un mol de electrolit B_mA_n la un litru soluție, prin dizolvarea precipitatului concentrația corespunde la (m + n) ion-g.

Pentru S moli (solubilitate molară) de precipitat vor corespunde $(mS + nS)$ ion-g în soluție.

Se înlocuiesc în produsul de solubilitate concentrațiile ionilor în funcție de solubilitatea molară a precipitatului

$$P_s = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}}. \quad (4)$$

Pentru un precipitat $B_m \cdot C_0 \cdot A_n$, relația solubilitate-produs de solubilitate va fi dată de o expresie asemănătoare:

$$S = \sqrt[m+n+0]{\frac{P_s}{m^m o^o n^n}}. \quad (5)$$

2.5.2. Curbe de titrare

Ca și în titrările bazate pe reacții acido-bazice, în titrările ce utilizează reacțiile de precipitare, saltul la punctul de echivalență depinde de gradul deplasării echilibrului spre formarea unui produs stabil, care în acest caz este un precipitat greu solubil. Factorii principali care influențează procesul de titrare prin precipitare sînt produsul de solubilitate al precipitatului format și concentrația ionilor reactanți.

Curbele de titrare urmăresc modul cum variază cologaritmul concentrației ionului metalic în funcție de procent (volum sau număr mmoli) titrant adăugat în diferitele momente ale titrării. Se obțin curbe logaritmice cu salt la echivalență. Saltul la echivalență crește cu creșterea concentrației reactanților și cu descreșterea solubilității precipitatului format.

Titrarea ionilor în amestec se poate realiza atunci cînd precipitatele acestor ioni cu reactivul titrant au solubilități diferite. Pentru ionii $A_{(i-1)}$ și A_i în concentrații egale, la titrare cu un precipitant B, se vor obține salturi distincte, dacă se îndeplinește următoarea condiție:

$$\frac{S_{BA_i}}{S_{BA_{(i-1)}}} \geqslant 10^2. \quad (6)$$

În general, titrarea diferențiată a unui amestec de ioni care dau precipitate cu același titrant, se realizează cu o anumită eroare. La titrarea ionilor $A_{(i-1)}$ și A_i cu ionul B, eroarea la primul punct de echivalență crește cu mărirea concentrației ionilor A_i (presupunînd că $BA_{(i-1)}$ este mai greu solubil decît BA_i), cu micșorarea numărului de echivalenți a lui $A_{(i-1)}$, cu creșterea volumului de soluție la primul punct de echivalență și cu creșterea raportului $P_{sBA_{(i-1)}}/P_{sBA_i}$.

2.5.3. Indicarea punctului de echivalență

Sfîrșitul titrării se poate detecta chimic, utilizînd diferite tipuri de indicatori și fizico-chimic, prin urmărirea variației unei mărimi fizice în funcție de procent (volum, mmoli) titrant adăugat.

În titrimetria prin precipitare se utilizează indicatori reactivi ai ionilor și indicatori de adsorbție. Pentru cazurile cînd în soluție se pot crea sisteme redox, pot fi întrebuințați și indicatorii redox. De asemenea, se pot întrebuința în anumite cazuri și indicatorii de *p*H.

Dintre metodele instrumentale folosite pentru decelarea punctului final amintim: titrarea conductometrică, titrarea potențiometrică, titrarea ampermoetrică, titrarea radiometrică.

În tabelul 2.4 se prezintă indicatorii de adsorbție folosiți curent în asemenea titrări.

Tabelul 2.4.

Indicatori de adsorbție frecvent utilizați

Indicator	Ion care se titrează	Ion titrant	Condiții
fluoresceina	Cl^-	Ag^+	$pH = 4$
diclorfluoresceina	Cl^-	Ag^+	$pH = 7-8$
eozina	Br^-, I^-, SCN^-	Ag^+	$pH = 2$
torinul	SO_4^{2-}	Ba^{2+}	$pH = 1,5-3,5$
verdele de bromcrezol	SCN^-	Ag^+	$pH = 4-5$
metilvioletul	Ag^+	Cl^-	mediu acid
rodamina 6 G	Ag^+	Br^-	HNO_3, 0,3 *n*
ortocrom T	Pb^{2+}	CrO_4^{2-}	mediu neutru
albastru de brom-fenol	Hg_2^{2+}	Cl^-	mediu acid

La alegerea indicatorilor în titrările bazate pe reacții de precipitare se are în vedere reducerea la maximum posibil a erorii de titrare și de aceea este necesar ca schimbarea produsă în sistemul de analizat datorită indicatorului să aibă loc cît mai în apropierea punctului de echivalență.

Eroarea absolută de titrare este reprezentată de numărul de mmoli substanță netitrată sau de numărul mmoli titrant adăugați în exces.

Eroarea relativă procentuală se calculează după o relația generală de forma:

$$e_r \% = \pm \frac{s \cdot V}{C \cdot v}$$

în care: s este sensibilitatea indicatorului, în mmoli;

V — volumul final al soluției, în cm^3;

C — concentrația titrantului, în mmoli;

V — volumul inițial al soluției.

1. Să se calculeze pAg şi să se delimiteze saltul la echivalenţă pentru eroarea de $\pm 1\%$ la titrarea a 50 cm^3 dintr-o soluţie $1 \cdot 10^{-2}$ m de azotat de argint cu o soluţie $1 \cdot 10^{-1}$ m de clorură de sodiu. Se dă: $P_{s(AgCl)} = 10^{-10}$.

Rezolvare:

Volum soluţie Cl^-, cm^3	$[Ag^+]$	pAg	ΔpAg pentru $e_r = \pm 1\%$
0,00	10^{-2}	2,00	
1,00	$7,84 \cdot 10^{-3}$	2,11	
2,00	$5,77 \cdot 10^{-3}$	2,24	
3,00	$3,77 \cdot 10^{-3}$	2,42	
4,00	$1,85 \cdot 10^{-3}$	2,73	
4,95	$9,10 \cdot 10^{-5}$	4,04	1,92
5,00	$1,00 \cdot 10^{-5}$	5,00	
5,05	$1,10 \cdot 10^{-6}$	5,96	
6,00	$5,60 \cdot 10^{-8}$	7,25	
7,00	$2,80 \cdot 10^{-8}$	7,55	

Modul de calcul

— La adaus de 1 cm^3 soluţie Cl^-, 10^{-1} m:

$$[Ag^+] = \frac{50 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}}{51} = \frac{4 \cdot 10^{-1}}{51} = 7,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}; \; pAg = 2,11.$$

În continuare se calculează la fel pînă la momentul de echivalenţă.

— Adaosul de 5 cm^3 soluţie Cl^-, 10^{-1} m — corespunde punctului de echivalenţă, deoarece: $\frac{50 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-1}}{55} = 0$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot l^{-1}; \quad pAg = 5$$

— La adaos de 5,05 cm^3 soluţie Cl^-, 1.10^{-1} m;

$$[Cl^-] = \frac{0,05 \cdot 10^{-1}}{55,05} = 9,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot l^{-1}; \quad [Ag^+] = \frac{10^{-10}}{9,1 \cdot 10^{-5}} = 1,1 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{mol} \cdot l^{-1}; \quad pAg = 5,96$$

$$\Delta pAg \; (e_r = \pm 1\%) = 1,92.$$

2. Să se reprezinte curbele de titrare:

a) Se titrează 1 000 cm^3 de soluţie bromură de potasiu $1 \cdot 10^{-1}$ m cu o soluţie de azotat de argint $1 \cdot 10^{-1}$ m;

b) Se titrează 1 000 cm³ de soluţie bromură de potasiu $1 \cdot 10^{-2}$ m cu o soluţie de atotat de argint $1 \cdot 10^{-2}$ m.

c) Să se calculeze raportul salturilor la echivalenţă pentru eroarea de ±0,50%. Se dă: $P_{s(AgBr)} = 4 \cdot 10^{-13}$.

Rezolvare:

% AgNO₃ adăugat	*p*Ag	
	soluţie KBr, $1 \cdot 10^{-1}$ m	soluţie KBr, $1 \cdot 10^{-2}$ m
10,00	11,31	10,31
50,00	10,92	9,92
90,00	10,12	9,12
99,00	9,10	8,10
99,50	8,80	7,80
100,00	6,20	6,20
100,50	3,60	4,60
101,00	3,30	4,30
110,00	2,32	3,32
150,00	1,48	2,48

Modul de calcul:

— La adaus de 10% azotat de argint, $1\ 10^{-1}$ m:

$$[Br^-] = \frac{90 \cdot 10^{-1}}{100} \cdot \frac{1\,000}{1\,100} = \frac{9}{11} \cdot 10^{-1};$$

$$[Ag^+] = \frac{4 \cdot 11 \cdot 10^{-13}}{9 \cdot 10^{-1}} = 4{,}89 \cdot 10^{-12};\ pAg = 11{,}31.$$

— La adaus de 10% azotat de argint $1 \cdot 10^{-2}$ m la soluţia de bromură de potasiu 10^{-2} m:

$$[Br^-] = \frac{90 \cdot 10^{-2}}{100} \cdot \frac{1\,000}{1\,100} =$$

$$\frac{9}{11} \cdot 10^{-2};\ [Ag^+] = \frac{4 \cdot 11 \cdot 10^{-13}}{9 \cdot 10^{-2}} =$$

$$= 4{,}89 \cdot 10^{-11};\quad pAg = 10{,}31$$

— La adaus de 100% azotat de argint:

$$[Ag^+] = [Br^-] = \sqrt{4 \cdot 10^{-13}} =$$

$$= 6{,}32 \cdot 10^{-7};\quad pAg = 6{,}20$$

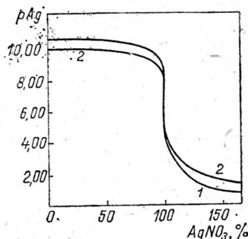


Fig. 2.8. Curba de titrare a ionului Br^- cu Ag^+: *1* — soluţii 10^{-1}m; *2* — soluţii 10^{-2}m

— La adaus de 100,50 cm³ soluție de azotat de argint $1 \cdot 10^{-1}$ m:

$$[Ag^+] = \frac{0{,}50 \cdot 10^{-1}}{100} \cdot \frac{1\,000}{2\,005} = 2{,}49 \cdot 10^{-4};\ pAg = 3{,}60$$

— La adaus de 100,50 cm³ soluție azotat de argint $1 \cdot 10^{-2}$ m:

$$[Ag^+] = \frac{0{,}50 \cdot 10^{-2}}{100} \cdot \frac{1\,000}{2\,005} = 2{,}49 \cdot 10^{-5};\ pAg = 4{,}60$$

$$\Delta pAg_{(1)} = 5{,}20$$

$$\Delta pAg_{(2)} = 3{,}20$$

$$\frac{\Delta pAg_{(1)}}{\Delta pAg_{(2)}} = \frac{5{,}20}{3{,}20} = 1{,}625.$$

Curba de titrare este prezentată în fig. 2.8.

3. Se titrează 100 cm³ dintr-o soluție ce conține ionii Cl^- și I^- cu o soluție de azotat de argint 10^{-1} m.

Concentrațiile celor doi ioni sînt egale cu 10^{-1} m. Să se traseze curba de titrare. Se dau: $P_{s(AgCl)} = 10^{-10}$; $P_{s(AgI)} = 10^{-16}$

Rezolvare:

Volum AgNO₃ cm³	pAg	
	I^-	Cl^-
50	15,48	
90	13,72	
99	12,70	
100	8	
101		
190		7,54
199		6,52
200		5,00
201		3,48
210		2,49

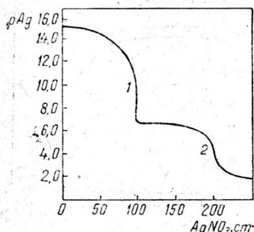


Fig. 2.9. Curba de titrare a ionilor I^- și Cl^- cu Ag^+:
1 — titrarea ionului^{-1}; 2 — titrarea ionului Cl^-.

Modul de calcul

— La adaus de 50 cm³ din soluția de azotat de argint 10^{-1} m:

$$[I^-] = \frac{100 \cdot 10^{-1} - 50 \cdot 10^{-1}}{150} = \frac{5 \cdot 10^{-1}}{15} = \frac{10^{-1}}{3};$$

$pI = 0{,}52$; $pAg = 16 - 0{,}52 = 15{,}48$.

— Adaosul de 100 cm³ soluţie de azotat de argint 10^{-1} corespunde punctului de echivalenţă:

$$\frac{100 \cdot 10^{-1} - 100 \cdot 10^{-1}}{200} = 0;\ [Ag^+] = [I^-] = \sqrt{10^{-16}} = 10^{-8};\ pAg = 8$$

— La adaos de 190 cm³ din soluţia de azotat de argint 10^{-1} m:

$$[Cl^-] = \frac{100 \cdot 10^{-1}}{290} - \frac{90 \cdot 10^{-1}}{290} = \frac{10 \cdot 10^{-1}}{290};\ pCl = 2{,}46;\ pAg = 7{,}54$$

— La adaos de 200 cm³ din soluţia de azotat de argint 10^{-1} m:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{10^{-10}};\ pAg = 5$$

— La adaos de 201 cm³ din soluţia de azotat de argint $1 \cdot 10^{-1}$ m

$$[Ag^+] = \frac{1 \cdot 10^{-1}}{301};\ pAg = 3{,}48.$$

Curba de titrare este prezentată în fig. 2.9.

4. Utilizînd datele din problemea precedentă să se calculeze eroarea procentuală la titrarea ionului I^-.

Rezolvare:

Clorura de argint va precipita atunci cînd $[Ag^+]\,[Cl^-] \geq P_{s(AgCl)}$

$$[Cl^-] = \frac{100 \cdot 10^{-1}}{200} = 5 \cdot 10^{-2};\quad [Ag^+] = \frac{10^{-10}}{5 \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-9}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$[Ag^+]\,[I^-] = 10^{-16};\quad [I^-] = \frac{10^{-16}}{2 \cdot 10^{-9}} = 5 \cdot 10^{-8}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$e_r = -\ \frac{5 \cdot 10^{-8} \cdot 100}{\dfrac{100 \cdot 10^{-1}}{200}} = -\ 10^{-4}\%.$$

Titrarea ionului Cl^- începe în momentul cînd în soluţie $[I^-]$ este $5 \cdot 10^{-8}$ mol l^{-1}, deci la adaos de 99,9999 cm³ soluţie titrant.

Practic, se poate considera că titrarea anionului I^- este completă cînd începe titrarea anionului Cl^-.

5. Care este eroarea la titrarea ionului I^- în prezenţă de Br^-, ambii ioni avînd concentraţie 10^{-1} m. Titrarea se face cu azotat de argint 10^{-1}m.

Se dă: $P_{s(AgBr)} = 4 \cdot 10^{-13}$.

Rezolvare:

Concentrația ionului Br^- la primul punct de echivalență este:

$$[Br^-] = \frac{10^{-1}}{2} = 5 \cdot 10^{-2}; \quad [Ag^+] = \frac{4 \cdot 10^{-13}}{5 \cdot 10^{-2}} = 8 \cdot 10^{-12}\ \text{mol} \cdot l^{-1}$$

$$[I^-] = \frac{10^{-16}}{8 \cdot 10^{-12}} = 1{,}25 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot l^{-1}$$

$$e_r\% = -100\ \frac{1{,}25 \cdot 10^{-5} \cdot 2}{10^{-1}} = -2{,}50 \cdot 10^{-2}.$$

Titrarea ionului Br^- începe atunci cînd în soluție $[I^-] = 1{,}25 \cdot 10^{-5}$**m** la un adaos de 99,975 cm^3 soluție azotat de argint.

6. Se titrează 100 cm^3 dintr-o soluție 10^{-2} m de acetat de **plumb** cu o soluție de acid sulfuric 10^{-1} m. Să se calculeze pPb la următoarele volume de titrant adăugat: 0,00; 9,00; 9,50; 9,90.

Rezolvare:

— La 0,00 cm^3 titrant adăugat:

$$[Pb^{2+}] = 10^{-2}\ \text{mol} \cdot l^{-1}; \quad pPb = 2$$

— La 9,00 cm^2 titrant adăugat:

$$[Pb^{2-}] = \frac{100 \cdot 10^{-2}}{109} - \frac{9 \cdot 10^{-1}}{109} = \frac{10^{-1}}{109}\ \text{mol} \cdot l^{-1}; \quad pPb = 3{,}04$$

— La 9,50 cm^3 titrant adăugat:

$$[Pb^{2+}] = \frac{100 \cdot 10^{-2}}{109{,}50} - \frac{9{,}5 \cdot 10^{-1}}{109{,}50} = \frac{10^{-2}}{21{,}9}\ \text{mol} \cdot l^{-1}; \quad p\,Pb = 3{,}34$$

— La 9,90 cm^3 titrant adăugat:

Calculul mai puțin riguros: $[Pb^{2+}] = \frac{100 \cdot 10^{-2} - 9{,}99 \cdot 10^{-1}}{109.99} =$

$$= \frac{10^{-3}}{109{,}99} = \text{mol} \cdot l^{-1}; \quad pPb = 5{,}04.$$

Avînd în vedere faptul că sulfatul de plumb este un precipitat cu solubilitate medie, în apropierea punctului de echivalență, cînd concentrația în ioni comuni este mică, se va lua în considerare la calcularea concentrației ionilor de plumb și concentrația acestor ioni proveniți din dizolvarea și disocierea precipitatului:

$$[Pb^{2+}]_t = a + x$$

în care:

$[Pb^{2+}]_t$ este concentrația totală a ionilor Pb^{2+};
a — concentrația ionilor plumb netitrați;
x — concentrația ionilor de plumb proveniți din dizolvarea și disocierea precipitatului.

$$P_s = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = (a + x)\,x = 2 \cdot 10^{-8}$$

$$x^2 + ax - 2 \cdot 10^{-8} = 0$$

$$x = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + 2 \cdot 10^{-8}}$$

$$a = \frac{10^{-3}}{109{,}99} = 9{,}09 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} \cdot l^{-1}$$

$$x = -\frac{10^{-3}}{109{,}99 \cdot 2} + \sqrt{\frac{10^{-6}}{(109{,}99)^2 \cdot 4} + 2 \cdot 10^{-8}};$$

$$x = -\frac{10^{-3}}{2 \cdot 109{,}99} + 4{,}59 \cdot 10^{-6} = 4{,}40 \cdot 10^{-8}\ \text{mol} \cdot l^{-1}$$

$$[Pb^{2+}]_t = 9{,}09 \cdot 10^{-6} + 4{,}40 \cdot 10^{-8} = 9{,}134 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} \cdot l^{-1}$$

$$p\,\text{Pb} = 5{,}039.$$

Comparînd cele două valori p Pb obținute: fără să se ia în considerare x și considerînd în calcul și valoarea lui x, diferența este extrem de mică și de aceea în calculele obișnuite nu se ia în considerare concentrația ionilor proveniți din disocierea precipitatului.

7. O probă de 0,2502 g conține numai cianură de sodiu și cianură de potasiu. S-a titrat, după dizolvare, cu 49,50 cm^3 dintr-o soluție de azotat de argint $8 \cdot 10^{-2}$ m. Să se calculeze conținutul procentual al probei: Se dau: $M_{NaCN} = 49$; $M_{KCN} = 65$.

Rezolvare:

Se notează: x = grame NaCN; y = grame KCN

$\frac{1\,000x}{49 \cdot 8 \cdot 10^{-2}}$ cm^3 soluție $AgNO_3$; $\frac{1\,000y}{65 \cdot 8 \cdot 10^{-2}}$ cm^3 soluție $AgNO_3$

$$\begin{cases} x + y = 0{,}2502 \\ \dfrac{1\,000x}{49 \cdot 8 \cdot 10^{-2}} + \dfrac{1\,000y}{65 \cdot 8 \cdot 10^{-2}} = 49{,}50 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x + y = 0{,}2502 \\ 65x + 49y = 12{,}6126 \end{cases}$$

$16y = 3{,}6504$; $y = 0{,}2282$ g KCN; KCN $\Rightarrow$ 91,19%

$x = 0{,}0220$ g NaCN; NaCN $\Rightarrow$ 8,81%.

8. Se iau trei probe dintr-o soluţie de azotat de argint 10^{-2} m. Volumele probelor sînt egale.

Proba 1 se titrează cu o soluţie 10^{-2} m ce conţine anionul A^-

Proba 2 se titrează cu o soluţie 10^{-2} m ce conţine anionul B^-

Proba 3 se titrează cu o soluţie 10^{-2} m ce conţine anionul C^-.

Produsele de solubilitate ale sărurilor formate sînt:

$$P_{s(AgA)} = 10^{-10};\ P_{s(AgB)} = 5 \cdot 10^{-11} \text{ şi } P_{s(AgC)} = 4 \cdot 10^{-13}.$$

Care va fi raportul concentraţiilor ionilor Ag^+ în cele trei probe, la adăugare de titrant în proporţie de 110%?

Rezolvare:

$$[A^-] = \frac{10 \cdot 10^{-2}}{100} \cdot \frac{1\,000}{1\,100} = \frac{10^{-2}}{11};\quad [Ag^+] = \frac{10^{-10} \cdot 11}{10^{-2}} = 1{,}1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$[B^-] = \frac{10^{-2}}{11};\quad [Ag^+] = \frac{5 \cdot 10^{-11} \cdot 11}{10^{-2}} = 5{,}5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$[C^-] = \frac{10^{-2}}{11};\quad [Ag^+] = \frac{4 \cdot 10^{-13} \cdot 11}{10^{-2}} = 4{,}4 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$\frac{1{,}1 \cdot 10^{-7}}{5{,}5 \cdot 10^{-8}} = \frac{10^{-10}}{5 \cdot 10^{-11}} = \frac{P_{s(AgA)}}{P_{s(AgB)}};\quad \frac{5{,}5 \cdot 10^{-8}}{4{,}44 \cdot 10^{-10}} = \frac{5 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot 10^{-13}} = \frac{P_{s(AgB)}}{P_{s(AgC)}}.$$

Raportul concentraţiilor este egal cu raportul produselor de solubilitate.

9. La titrarea unei soluţii de clorură de sodiu 10^{-1} m cu soluţie 10^{-1} m de azotat de argint s-a folosit ca indicator o soluţie de cromat de sodiu 7% ($\rho = 1{,}2$ g/cm^3). Ce volum de soluţie indicator trebuie să se adauge la proba de analiză, încît precipitatul roşu de cromat de argint să se formeze la momentul de echivalenţă al titrării? Volumul final al probei este 100 cm^3. Se dau:

$$P_{s(AgCl)} = 10^{-10};\ P_{s(Ag_2CrO_4)} = 2 \cdot 10^{-12};\ M_{Na_2CrO_4} = 162.$$

Rezolvare:

— La punctul de echivalenţă: $[Ag^+] = [Cl^-] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot l^{-1}$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{(10^{-5})^2} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

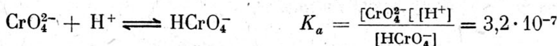
$$162 \cdot 2 \cdot 10^{-2} = 3{,}24 \text{ g} \cdot l^{-1} = 0{,}3240 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$$

$$\frac{0{,}3240 \cdot 100}{1{,}2 \cdot 7} = 3{,}86 \text{ cm}^3.$$

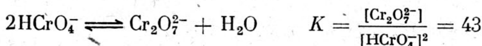
10. Să se calculeze eroarea de indicator la titrarea unei soluţii ce conţine ioni Cl^- de concentraţie 10^{-1} m, la care s-a adăugat indicator (cromat de potasiu, de conc. $1 \cdot 10^{-2}$ m) cu azotat de argint $1 \cdot 10^{-1}$ m, iar pH-ul soluţiei la punctul final este egal cu 4,40. Se dau: $P_{s(AgCl)} = 10^{-10}$; $P_{s(Ag_2CrO_4)} = 2 \cdot 10^{-12}$.

Rezolvare:

La punctul final al titrării, volumul soluției se dublează. Ionul CrO_4^{2-} în soluție suferă următoarele procese de echilibru:



$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^- \qquad K_a = \frac{[CrO_4^{2-}[\,[H^+]}{[HCrO_4^-]} = 3{,}2 \cdot 10^{-7}$$



$$2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad K = \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[HCrO_4^-]^2} = 43$$

$$[CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-] + 2\,[Cr_2O_7^{2-}] = \frac{10^{-2}}{2} = 5 \cdot 10^{-3}.$$

Se înlocuiesc $[HCrO_4^-]$ și $[Cr_2O_7^{2-}]$ din constantele de mai sus, iar $[H^+] = \frac{10^{-4,40}}{2} = 2 \cdot 10^{-5}$.

$$[CrO_4^{2-}] + \frac{[CrO_4^{2-}]\,[H^+]}{K_a} + K\,[HCrO_4^{2-}]^2 = 5 \cdot 10^{-3}$$

$$[CrO_4^{2-}] + \frac{[CrO_4^{2-}] \cdot 2 \cdot 10^{-5}}{3{,}2 \cdot 10^{-7}} + 43\,\frac{[CrO_4^{2-}]^2 \cdot 4 \cdot 10^{-10}}{10{,}24 \cdot 10^{-14}} = 5 \cdot 10^{-3}$$

$$[CrO_4^{2-}] + 62{,}5 \cdot [CrO_4^{2-}] + 16{,}80 \cdot 10^4\,[CrO_4^{2-}]^2 = 5 \cdot 10^{-3}$$

$$[CrO_4^{2-}] \approx 6{,}68 \cdot 10^{-5}.$$

Cromatul de argint va începe să precipite cînd:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{6{,}68 \cdot 10^{-5}}} = 1{,}73 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1}$$

În acest punct: $[Cl^-] = \frac{10^{-10}}{1{,}73 \cdot 10^{-4}} = 5{,}78 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot l^{-1}$.

Prin urmare, este necesar un exces de ioni argint dat de:

$1 \cdot 10^{-5} - 5{,}78 \cdot 10^{-7} = 94{,}22 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot l^{-1}$ ioni Ag^+

$$[Ag^+]_t = 1{,}73 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5} + 9{,}42 \cdot 10^{-6} + 2 \cdot 10^{-5} =$$

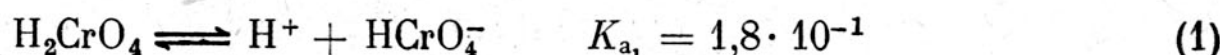
$$= 1{,}92 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$e_r = 100\,\frac{1{,}92 \cdot 10^{-4}\,V}{10^{-1}\,v}; \quad \frac{V}{v} = 2; \; e_r\% = 3{,}84 \cdot 10^{-1}\,\%.$$

11. Se titrează 50 cm^3 dintr-o soluție ce conține ioni Ba^{2+}, de concentrație 10^{-1} m, cu o soluție de cromat de sodiu 10^{-1} m. pH-ul soluției este 4. Se pot folosi indicatori acido-bazici în această titrare? Se dă: $P_{s(BaCrO_4)} = 2 \cdot 10^{-10}$.

Rezolvare:

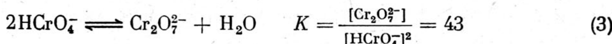
Se va demonstra că în titrarea dată există o variație de pH la momentul de echivalență. În acest scop se va calcula pH-ul sistemului la adaos de 98% și de 102% titrant.



$$H_2CrO_4 \rightleftharpoons H^+ + HCrO_4^- \qquad K_{a_1} = 1{,}8 \cdot 10^{-1} \qquad (1)$$



$$HCrO_4^- \rightleftharpoons H^+ + CrO_4^{2-} \qquad K_{a_2} = 3{,}2 \cdot 10^{-7} \qquad (2)$$



$$2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad K = \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[HCrO_4^-]^2} = 43 \qquad (3)$$

— La titrarea în proporție de 98% a ionilor de bariu, concentrația acestor ioni în soluție va fi:

$$[Ba^{2+}] = \frac{2 \cdot 10^{-1}}{100} \cdot \frac{50}{98} = \frac{10^{-1}}{98} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{2 \cdot 10^{-10} \cdot 98}{10^{-1}} = 196 \cdot 10^{-9} = 1{,}96 \cdot 10^{-7}$$

$$[H^+] = 5 \cdot 10^{-5} - [HCrO_4^-] - 2\,[Cr_2O_7^{2-}]. \qquad (4)$$

Deoarece K_{a_1} are o valoare suficient de mare, practic formarea moleculelor H_2CrO_4 nu are loc și deci, $[H_2CrO_4]$ nu apare în suma de mai sus.

De asemenea, din relația constantei K(3) este evident că la concentrații mici ale ionilor $HCrO_4^-$, concentrația ionilor $Cr_2O_7^{2-}$ este mică și poate fi neglijată în relația (4).

Înlocuind în relația (4) concentrația ionilor $HCrO_4^-$, calculată din expresia (2), se va obține:

$$3{,}2 \cdot 10^{-7} = \frac{[CrO_4^{2-}]\,[H^+]}{[HCrO_4^-]} = \frac{1{,}96 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-5}}{[HCrO_4^-]}$$

$$[HCrO_4^-] = \frac{1{,}96 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-5}}{3{,}2 \cdot 10^{-7}} = 3{,}06 \cdot 10^{-5}$$

$$[H^+] = 5 \cdot 10^{-5} - 3{,}06 \cdot 10^{-5} = 1{,}94 \cdot 10^{-5}$$

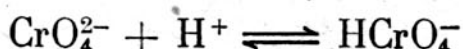
$$pH = 4{,}71.$$

Pentru un calcul riguros se corectează valoarea concentrației ionilor de Ba^{2+}, luîndu-se în considerare și contribuția ionilor proveniți din dizolvarea și disocierea cromatului de bariu.

Corecţia, fiind însă foarte mică, va modifica pH-ul foarte puţin şi **se poate** neglija.

— La adăugarea de 102% din soluţia de cromat. Dacă se neglijează **hidroliza** ionului CrO_4^{2-}, se va calcula concentraţia ionilor cromat, **astfel:**

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{2 \cdot 10^{-1}}{100} \cdot \frac{50}{101} = \frac{10^{-1}}{101} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$



$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^-$$

$$[HCrO_4^-] = [H^+] = 5 \cdot 10^{-5}$$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{10^{-1}}{101} - 5 \cdot 10^{-5} = 94 \cdot 10^{-5}.$$

Se substituie aceste valori în relaţia (2).
Se obţine:

$$[H^+] = \frac{K_a \cdot [HCrO_4^-]}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{3{,}2 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-5}}{94 \cdot 10^{-5}} = 1{,}7 \cdot 10^{-8}$$

$$pH = 7{,}77.$$

Rezultă că la un adaos de $\pm 2\%$ titrant există o valoare $\Delta pH = 7{,}77 - 4{,}72 = 3{,}05$. Se poate întrebuinţa pentru indicarea punctului de echivalenţă un indicator de pH ce are domeniul de viraj cuprins între aceste limite, cu o valoare a pT-ului între 5—6 unităţi pH.

b. Probleme şi aplicaţii propuse

1. La 20 cm³ dintr-o soluţie de clorură de sodiu 10^{-2} m s-au adăugat 25 cm³ dintr-o soluţie de azotat de argint 10^{-2} m. Excesul de azotat de argint s-a titrat cu o soluţie de tiocianat de amoniu $5 \cdot 10^{-3}$ m în prezenţă de ioni Fe^{3+} ca indicator. a) Ce volum din soluţia de tiocianat de amoniu s-a folosit ? b) Ce cantitate de clorură de argint s-a obţinut? Se dă: $M_{AgCl} = 143{,}317$.

R. a) 10 cm³; b) 0,0287 g.

2. Să se calculeze eroarea de indicator la titrarea unei soluţii de azotat de argint cu 25 cm³ dintr-o soluţie de tiocianat de amoniu 1 m, în prezenţă de ioni Fe^{3+}. Concentraţia ionilor Fe^{3+} la momentul final este 10^{-2} m, iar volumul final al soluţiei este de 100 cm³. Se dau: $P_{s(AgSCN)} = 10^{-12}$; $K_{s(FeSCN^{2+})} = 9 \cdot 10^2$.

R. 1,33%.

3. Care este eroarea la titrarea unei soluţii de bromură de potasiu 10^{-1} m cu o soluţie de azotat de argint de aceeaşi concentraţie, dacă titrarea s-a oprit la o valoare pBr $= 4{,}70$. Se dă: $P_{s(AgBr)} = 3{,}6 \cdot 10^{-13}$.

R. $3{,}88 \cdot 10^{-2}$ %.

4. Pentru titrarea unei probe ce conține tiocianat de potasiu s-au consumat 12,50 cm³ soluție de azotat de argint aproximativ $5 \cdot 10^{-2}$ m, cu factorul de corecție 0,9600. Să se calculeze cantitatea de tiocianat de potasiu. Se dă: $M_{KSCN} = 97$.

R. 0,0582 g.

5. O probă de 0,2500 g care conține cianură de sodiu a fost titrată cu 10,11 cm³ dintr-o soluție de azotat de argint 10^{-1} m. Să se calculeze procentul de cianură de sodiu din probă. Se dă: $M_{NaCN} = 49$.

R. 19,82%.

6. Să se calculeze pBr și pAg a unei soluții obținute prin amestecarea a 60 cm³ dintr-o soluție de bromură de sodiu 10^{-1} m cu 40 cm³ dintr-o soluție de azotat de argint $1{,}5 \cdot 10^{-1}$ m. Se dă: $P_{s(AgBr)} = 3{,}6 \cdot 10^{-13}$.

R. 6,22.

7. Se amestecă volume egale dintr-o soluție de azotat de argint cu $p\text{Ag} = 3{,}70$ și o soluție de clorură de sodiu cu $p\text{Cl} = 4$. Care este pAg-ul soluției rezultate.

R. 4,30.

8. O probă de 50 cm³ dintr-o soluție de clorură de sodiu 10^{-1} m se titrează cu o soluție de azotat de argint 10^{-1} m. Să se calculeze valoarea $\Delta p\text{Cl}$ pentru o eroare de $\pm 0{,}20\%$. Să se repete calculele în cazul titrării a 50 cm³ dintr-o soluție de iodură de sodiu 10^{-1} m și să se compare rezultatele. Se dau: $P_{s(AgCl)} = 10^{-10}$; $P_{s(AgI)} = 10^{-16}$

R. $\Delta p\text{Cl} = 2$ ($p\text{Cl} = 6 \leftrightarrow p\text{Cl} = 4$); $\Delta p\text{I} = 8$ ($p\text{I} = 12 \leftrightarrow p\text{I} = 4$).

2.6. TITRĂRI COMPLEXOMETRICE

2.6.1. Echilibre cu formare de complecși

Practic, aproape toți ionii metalici formează cu diverși liganzi (complexanți), în condiții favorabile, complecși mai mult sau mai puțin stabili.

Complexometria este o ramură a chimiei cu o extindere foarte largă a domeniului de aplicabilitate, contribuind substanțial la dezvoltarea analizei calitative și cantitative.

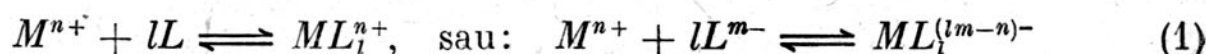
Formarea complecșilor cu un grad de stabilitate mare a permis aplicarea lor pentru determinări volumetrice. La punctul de echivalență apar variații brusce ale concentrației ionilor participanți la reacția de complexare, ceea ce dă posibilitatea cunoașterii volumului de titrant

la echivalență și respectiv a calculării cantității de ion analizat din cantitatea de complexant adăugată.

Odată cu folosirea complexanților ca agenți de titrare în volumetrie, apar probleme în legătură cu stabilitatea complecșilor în raport cu mediul soluției și în legătură cu posibilitatea determinării cît mai exacte a sfîrșitului reacției (punctului de echivalență).

Prima problemă este rezolvată prin considerarea *constantelor de stabilitate* (K_s) sau reciprocile lor *constantele de instabilitate* (K_i).

Se consideră echilibrul de formare a unui complex

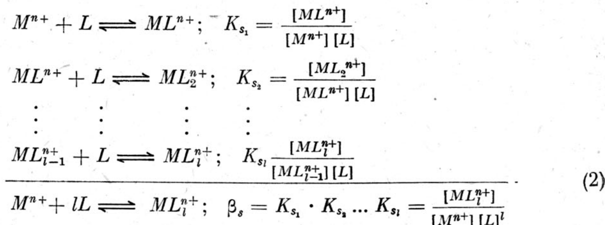


$$M^{n+} + lL \rightleftharpoons ML_l^{n+}, \quad \text{sau:} \quad M^{n+} + lL^{m-} \rightleftharpoons ML_l^{(lm-n)-} \qquad (1)$$

în care:

M^{n+} este un ion metalic;
L — ligand neutru;
L^{m-} — un anion ligand;
l — coeficient stoechiometric.

Formarea complecșilor are loc în treapte, în funcție de concentrația ligandului:



$$M^{n+} + L \rightleftharpoons ML^{n+}; \quad K_{s_1} = \frac{[ML^{n+}]}{[M^{n+}][L]}$$

$$ML^{n+} + L \rightleftharpoons ML_2^{n+}; \quad K_{s_2} = \frac{[ML_2^{n+}]}{[ML^{n+}][L]}$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

$$ML_{l-1}^{n+} + L \rightleftharpoons ML_l^{n+}; \quad K_{s_l} \frac{[ML_l^{n+}]}{[ML_{l-1}^{n+}][L]}$$

$$M^{n+} + lL \rightleftharpoons ML_l^{n+}; \quad \beta_s = K_{s_1} \cdot K_{s_2} \ldots K_{s_l} = \frac{[ML_l^{n+}]}{[M^{n+}][L]^l} \qquad (2)$$

unde:

$K_{s_1}, K_{s_2}, \ldots, K_{s_l}$ sînt constantele de stabilitate parțiale;
β_s este constanta de stabilitate totală.

Constanta de stabilitate (implicit constanta de instabilitate) depinde de natura reactanților și de condițiile de lucru. De exemplu, stabilitatea complecșilor variază în funcție de pH-ul soluției, de tăria ionică, de natura solventului, de existența altor ioni ce pot acționa asupra ionilor complexului prin formare de precipitate, prin procese redox ș.a.

Conceptul de *constantă condițională* (efectivă sau aparentă) *de stabilitate* implică faptul că această constantă depinde de condițiile experimentale, reprezentînd de fapt constanta de stabilitate în condițiile reale de lucru.

Luînd ca exemplu complexul ML_l^{n+}, constanta condițională de stabilitate totală va fi definită de relația

$$\beta_{s_r} = \frac{[ML_l^{n+}]}{[M^{n+}]_r\,[L]_r^l} \tag{3}$$

unde:

$[M^{n+}]_r$ este suma concentrațiilor tuturor formelor ce conțin ionul M^{n+} în soluție și nu reacționează cu agentul de complexare;

$[L]_r$ reprezintă în mod analog suma concentrațiilor tuturor speciilor ligandului ce nu au reacționat cu ionul metalic.

Coeficienții alfa sînt definiți de relațiile:

$$\alpha_M = [M^{n+}]_r/[M^{n+}] \tag{4}$$

$$\alpha_L = [L]_r/[L]. \tag{5}$$

Coeficientul α măsoară gradul de extindere al reacțiilor secundare. Dacă cationul M^{n+} reacționează numai cu ligandul L, atunci $\alpha_M = 1$; cînd însă ionul M^{n+} este inclus în reacții secundare cu alte specii prezente, atunci $\alpha_M > 1$. În mod analog, o valoare α_L mai mare decît unitatea indică prezența unor procese secundare la care participă ligandul L.

Constanta condițională de stabilitate poate fi calculată din valorile α, după o relație de forma:

$$\beta_{s_r} = \frac{\beta_s}{\alpha_M\,\alpha_L}. \tag{6}$$

Valorile α_M și α_L depind de constantele echilibrelor secundare la care participă M și respectiv L. Considerînd ionul A^- care formează diverși produși cu ionul M^{n+}, relația matematică după care se poate calcula α_M este:

$$[M^{n+}]_r = [M^{n+}] + [MA^{(n-1)+}] + [MA_2^{(n-2)+}] + \dots + [MA_n]$$

$$\alpha_{M(A^-)} = 1 + [A^-]\beta_{MA^{(n-1)+}} + [A^-]^2\cdot\beta_{MA_2^{(n-2)+}} + \dots [A^-]^n\cdot\beta_{MA_n} \tag{7}$$

unde:

$\alpha_{M(A)}$ este coeficientul care exprimă influența reacției secundare dintre M^{n+} și A^- asupra reacției principale dintre ionul M^{n+} și ligandul L.

În același mod, dacă ionul B^+ formează compuși cu ligandul L^{l-}:

$$[L^{l-}]_r = [L^{l-}] + [BL^{(l-1)-}] + [B_2L^{(l-2)-}] + \dots + [B_lL] \tag{8}$$

$$\alpha_{L(B^+)} = 1 + [B^+]\cdot\beta_{BL^{(l-1)-}} + [B^+]^2\cdot\beta_{B_2L^{(l-2)-}} + \dots + [B^+]^l\cdot\beta_{B_lL} \tag{9}$$

unde:

$\alpha_{L(B^+)}$ este coeficientul care arată influența reacției secundare dintre ligandul L^{l-} și cationul B^+ asupra reacției principale dintre ligandul L^{l-} și ionul M^{n+}.

Pentru sisteme mai complexe cînd în soluție există mai mulți componenți ce pot să interfere, ca de exemplu mai mulți liganzi ce reacționează cu ionul M^{n+} și mai mulți cationi ce reacționează cu L, se poate calcula coeficientul $\alpha_{M_{(t)}}$ și $\alpha_{L_{(t)}}$ total din valorile α_M și α_L ale diferitelor sisteme coexistente în soluție, utilizînd relațiile:

$$\alpha_{M_{(t)}} = \alpha_{M(A_1)} + \alpha_{M(A_2)} \dots + \alpha_{M(A_p)} + (1 - p) \tag{10}$$

și

$$\alpha_{L_{(t)}} = \alpha_{L(B_1)} + \alpha_{L(B_2)} + \dots + \alpha_{L(B_q)} + (1 - q) \tag{11}$$

p și q fiind numărul componenților.

Pentru valori mari ale lui α_M și α_L, termenii $(1 - p)$ și $(1 - q)$ pot fi neglijați.

În tabelul 2.5 se prezintă valorile $\alpha_{L(H^+)}$ pentru sarea disodică a acidului etilendiamino-tetracetic (H_2Y^{2-}); iar în tabelul 2.6 valorile $\alpha_{M(NH_3)}$ pentru cîțiva complecși cu amoniacul.

Tabelul 2.5.

Valori ale coeficientului α_H în funcție de pH pentru complexon III

pH	α_H
0	$1{,}51 \cdot 10^{21}$
1	$1{,}59 \cdot 10^{17}$
2	$3{,}89 \cdot 10^{13}$
3	$4{,}27 \cdot 10^{10}$
4	$2{,}78 \cdot 10^{8}$
5	$2{,}82 \cdot 10^{6}$
6	$4{,}47 \cdot 10^{4}$
7	$2{,}09 \cdot 10^{3}$
8	$1{,}82 \cdot 10^{2}$
9	$1{,}93 \cdot 10$
10	2,82
11	1,18
12	1,00

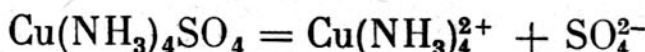
Valori ale coeficientului $\alpha_{M(NH_3)}$

$[NH_3]$	α_{NH_3}				
	$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$Ni(NH_3)_6^{2+}$	$Co(NH_3)_6^{2+}$	$Cd(NH_3)_4^{2+}$	$Zn(NH_3)_4^{2+}$
1	$1{,}20 \cdot 10^{13}$	$2{,}59 \cdot 10^{8}$	$3{,}07 \cdot 10^{5}$	$3{,}62 \cdot 10^{6}$	$5{,}06 \cdot 10^{8}$
10^{-1}	$1{,}22 \cdot 10^{9}$	$7{,}47 \cdot 10^{3}$	$8{,}14 \cdot 10$	$1{,}14 \cdot 10^{3}$	$5{,}58 \cdot 10^{4}$
10^{-2}	$1{,}96 \cdot 10^{5}$	$1{,}47 \cdot 10$	2,33	7,69	$1{,}57 \cdot 10$
10^{-3}	$1{,}72 \cdot 10^{2}$	1,53	1,10	1,35	1,18
10^{-4}	3,57	1,04	1,00	1,03	1,01
10^{-5}	1,18	1,00	1,00	1,00	1,00
10^{-6}	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

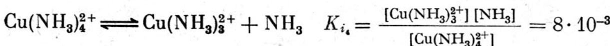
a. **Probleme şi aplicaţii rezolvate**

1. Să se calculeze cantităţile de SO_4^{2-}, Cu^{2+} şi NH_3 din 100 cm³ dintr-o soluţie ce conţine complexul $[Cu(NH_3)_4]\,SO_4$ de concentraţie 10^{-1} *m*. Se dau: $K_{i_1} = 8 \cdot 10^{-5}$; $K_{i_2} = 3 \cdot 10^{-4}$; $K_{i_3} = 1 \cdot 10^{-3}$; $K_{i_4} = 8 \cdot 10^{-3}$.

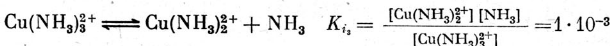
Rezolvare:



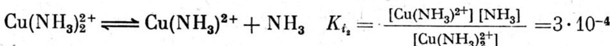
$$Cu(NH_3)_4SO_4 = Cu(NH_3)_4^{2+} + SO_4^{2-}$$



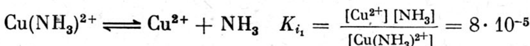
$$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \quad K_{i_4} = \frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]\,[NH_3]}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} = 8 \cdot 10^{-3}$$



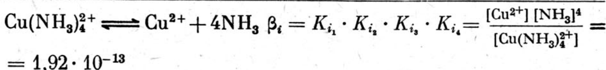
$$Cu(NH_3)_3^{2+} \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \quad K_{i_3} = \frac{[Cu(NH_3)_2^{2+}]\,[NH_3]}{[Cu(NH_3)_3^{2+}]} = 1 \cdot 10^{-3}$$



$$Cu(NH_3)_2^{2+} \rightleftharpoons Cu(NH_3)^{2+} + NH_3 \quad K_{i_2} = \frac{[Cu(NH_3)^{2+}]\,[NH_3]}{[Cu(NH_3)_2^{2+}]} = 3 \cdot 10^{-4}$$



$$Cu(NH_3)^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + NH_3 \quad K_{i_1} = \frac{[Cu^{2+}]\,[NH_3]}{[Cu(NH_3)^{2+}]} = 8 \cdot 10^{-5}$$



$$Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3 \quad \beta_i = K_{i_1} \cdot K_{i_2} \cdot K_{i_3} \cdot K_{i_4} = \frac{[Cu^{2+}]\,[NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} =$$

$$= 1{,}92 \cdot 10^{-13}$$

$$[SO_4^{2-}] = 10^{-1}\ \text{mol} \cdot l^{-1}$$

$$96 \cdot 10^{-1} = 9{,}6\ g\ SO_4^{2-} \cdot l^{-1} = 9{,}6 \cdot 10^{-1}\ g/100\ cm^3.$$

Pentru calcularea cantităților de ioni Cu^{2+} și de amoniac se consideră echilibrul total de disociere a ionului complex, $Cu(NH_3)_4^{2+}$, respectiv constanta totală de disociere, β_i.

$$[NH_3] = 4\,[Cu^{2+}]; \quad [Cu(NH_3)_4^{2+}] = 10^{-1}\ \text{mol} \cdot l^{-1}$$

deoarece complexul este slab disociat

$$\beta_i = \frac{4^4[Cu^{2+}]^5}{10^{-1}} = 1{,}92 \cdot 10^{-13}$$

$$[Cu^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{1{,}92 \cdot 10^{-14}}{256}} = 5{,}96 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot l^{-1}$$

$63{,}54 \cdot 5{,}96 \cdot 10^{-4} = 378{,}70 \cdot 10^{-4}\ gCu^{2+} \cdot l^{-1} = 37{,}87 \cdot 10^{-4}\ g\ Cu^{2+}/100\ cm$
$[NH_3] = 4 \cdot 5{,}96 \cdot 10^{-4} = 23{,}84 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1} = 17 \cdot 23{,}84 \cdot 10^{-4} =$
$= 405{,}28 \cdot 10^{-4}\ g \cdot l^{-1} = 40{,}528 \cdot 10^{-4}\ g\ NH_3/100\ cm^3$.

2. Să se calculeze raportul concentrațiilor ionului Ag^+ din două volume egale de soluție de aceeași concentrație ce conține: a) $K\,[Ag(CN)_2]$ și b) $Na\,[AgCl_2]$
Se dau:

$$\beta_{s(Ag(CN)_2^-)} = 10^{21}; \quad \beta_{s(AgCl_2^-)} = 4{,}35 \cdot 10^5$$

Rezolvare:

a) $\dfrac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+]\,[CN^-]^2} = 10^{21}$; b) $\dfrac{[AgCl_2^-]}{[Ag^+]\,[Cl^-]^2} = 4{,}35 \cdot 10^5$

$$[Ag(CN)_2^-] = [AgCl_2^-] = x$$

$$[CN^-] = 2[Ag^+]; \quad [Cl^-] = 2[Ag^+]$$

$$[Ag^+]_a^3 = \frac{x}{4 \cdot 10^{21}}; \quad [Ag^+]_b^3 = \frac{x}{4 \cdot 4{,}35 \cdot 10^5}$$

$$[Ag^+]_a = \sqrt[3]{\frac{x}{4 \cdot 10^{21}}}; \quad [Ag^+]_b = \sqrt[3]{\frac{x}{4 \cdot 4{,}35 \cdot 10^5}}$$

$$\frac{[Ag^+]_a}{[Ag^+]_b} = \sqrt[3]{\frac{x}{4 \cdot 10^{21}} \cdot \frac{17{,}4 \cdot 10^5}{x}} = \sqrt[3]{4{,}35 \cdot 10^{-16}} = 7{,}59 \cdot 10^{-6}.$$

3. Se consideră două volume egale (50 cm^3) dintr-o soluție 10^{-2} m de sulfat de nichel. Una dintre soluții se tratează cu o soluție de cianură de potasiu $2 \cdot 10^{-2}$ m încît să existe un exces de 20%, iar a doua cu o soluție de amoniac $2 \cdot 10^{-2}$ m un exces de 20%. Care dintre aceste soluții va conține mai mulți ioni Ni^{2+} la stabilirea echilibrelor?

Se dau:

$\beta_{i(Ni(CN)_4^{2-})} = 3 \cdot 10^{-16}$; $\beta_{i(Ni(NH_3)_6^{2+})} = 2 \cdot 10^{-9}$.

Rezolvare:

$$\frac{[Ni^{2+}][CN^-]^4}{[Ni(CN)_4^{2-}]} = 3 \cdot 10^{-16}; \quad [CN^-] = \frac{20 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{170} = 2,35 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$[Ni(CN)_4^{2-}] = \frac{50 \cdot 10^{-2}}{170} = 2,94 \cdot 10^{-3} mol \cdot l^{-1}; [Ni^{2+}] = \frac{3 \cdot 10^{-16} \cdot 2,94 \cdot 10^{-3}}{(2,35 \cdot 10^{-3})^4};$$

$$[Ni^{2+}] = \frac{8,82 \cdot 10^{-19}}{30,50 \cdot 10^{-12}} = 2,89 \cdot 10^{-8}\ mol \cdot l^{-1}.$$

$$\frac{[Ni^{2+}][NH_3]^6}{[Ni(NH_3)_6^{2+}]} = 2 \cdot 10^{-9}; \quad [NH_3] = \frac{30 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{230} = 2,61 \cdot 10^{-3};$$

$$[Ni(NH_3)_6^{2+}] = \frac{50 \cdot 10^{-2}}{230} = 2,17 \cdot 10^{-3};$$

$$[Ni^{2+}] = \frac{2 \cdot 10^{-9} \cdot 2,17 \cdot 10^{-3}}{(2,61 \cdot 10^{-3})^6} = \frac{4,34 \cdot 10^{-12}}{316,11 \cdot 10^{-18}} = 1,37 \cdot 10^4\ mol \cdot l^{-1}.$$

În aceste condiții nu se formează complexul cu amoniac.

$$\text{Raportul}\ \frac{[Ni^{2+}]_{Ni(NH_3)_6^{2+}}}{[Ni^{2+}]_{Ni(CN)_4^{2-}}} = \frac{1,37 \cdot 10^4}{2,89 \cdot 10^{-8}} = 4,7 \cdot 10^{11}.$$

4. Să se calculeze constanta condițională de stabilitate a complexului CdY^{2-} la $pH = 7$. Se dă: $\beta_{s(CdY^{2-})} = 2,88 \cdot 10^{16}$

Rezolvare:

$$Cd^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CdY^{2-} + 2H^+; \quad \beta_{s(CdY^{2-})} = \frac{[CdY^{2-}]}{[Cd^{2+}][H_2Y^{2-}]} =$$
$$2,88 \cdot 10^{16}$$

$$Y^{4-} + H^+ \rightleftharpoons HY^{3-}; \quad K_{s_1} = \frac{[HY^{3-}]}{[Y^{4-}][H^+]} = 1,80 \cdot 10^{10}$$

$$HY^{3-} + H^+ \rightleftharpoons H_2Y^{2-}; \quad K_{s_2} = \frac{[H_2Y^{2-}]}{[HY^{3-}][H^+]} = 1,45 \cdot 10^6$$

$$H_2Y^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_3Y^-; \quad K_{s_3} = \frac{[H_3Y^-]}{[H_2Y^{2-}][H^+]} = 4,70 \cdot 10^2$$

$$H_3Y^- + H^+ \rightleftharpoons H_4Y; \quad K_{s_4} = \frac{[H_4Y]}{[H_3Y^-][H^+]} = 10^2$$

$$[Y^{4-}]_{H^+} = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$

$$[Y^{4-}]_{H^+} = [Y^{4-}](1 + K_{s_1}[H^+] + K_{s_1}K_{s_2}[H^+]^2 + K_{s_1}K_{s_2}K_{s_3}[H^+]^3 + K_{s_1}K_{s_2}K_{s_3}K_{s_4}[H^+]^4)$$

$$\alpha_{L(H^+)} = \frac{[Y^{4-}]_{H^+}}{[Y^{4-}]} = 1 + K_{s_1}[H^+] + K_{s_1}K_{s_2}[H^+]^2 + K_{s_1}K_{s_2}K_{s_3}[H^+]^3 + K_{s_1}K_{s_2}K_{s_3}K_{s_4}[H^+]^4$$

$$\alpha_{L(H^+)} = 1 + 1{,}80 \cdot 10^3 + 2{,}61 \cdot 10^2 + 12{,}27 \cdot 10^{-3} + 12{,}27 \cdot 10^{-8}.$$

Ultimii doi termeni se pot neglija

$$\alpha_{L(H^+)} = 2{,}06 \cdot 10^3$$

$$\beta_{s_r} = \frac{\beta_s}{\alpha_{L(H^+)}} = \frac{2{,}88 \cdot 10^{16}}{2{,}06 \cdot 10^3} = 1{,}40 \cdot 10^{13}.$$

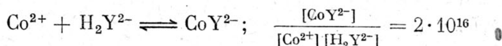
5. Ce devine constanta de stabilitate a complexonatului de cobalt într-o soluție amoniacală unde concentrația în amoniac este 10^{-1} mol · l^{-1}. Se dau: $\beta_{s(CoY^{2-})} = 2 \cdot 10^{16}$

$K_{s(Co(NH_3)^{2+})} = 10^2$; $K_{s(Co(NH_3)_2^{2+})} = 4 \cdot 10$;

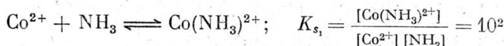
$K_{s(Co(NH_3)_3^{2+})} = 10$; $K_{s(Co(NH_3)_4)} = 7$;

$K_{s(Co(NH_3)_5^{2+})} = 1{,}5$; $K_{s(Co(NH_3)_6^{2+})} = 0{,}3$

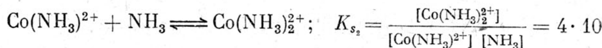
Rezolvare:



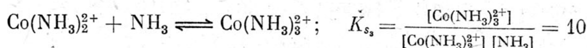
$$Co^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CoY^{2-}; \quad \frac{[CoY^{2-}]}{[Co^{2+}][H_2Y^{2-}]} = 2 \cdot 10^{16}$$



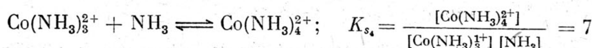
$$Co^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)^{2+}; \quad K_{s_1} = \frac{[Co(NH_3)^{2+}]}{[Co^{2+}][NH_3]} = 10^2$$



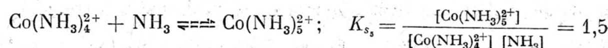
$$Co(NH_3)^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_2^{2+}; \quad K_{s_2} = \frac{[Co(NH_3)_2^{2+}]}{[Co(NH_3)^{2+}][NH_3]} = 4 \cdot 10$$



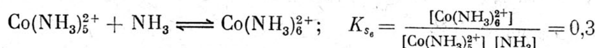
$$Co(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_3^{2+}; \quad K_{s_3} = \frac{[Co(NH_3)_3^{2+}]}{[Co(NH_3)_2^{2+}][NH_3]} = 10$$



$$Co(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_4^{2+}; \quad K_{s_4} = \frac{[Co(NH_3)_4^{2+}]}{[Co(NH_3)_3^{1+}][NH_3]} = 7$$



$$Co(NH_3)_4^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_5^{2+}; \quad K_{s_5} = \frac{[Co(NH_3)_5^{2+}]}{[Co(NH_3)_4^{2+}][NH_3]} = 1{,}5$$



$$Co(NH_3)_5^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}; \quad K_{s_6} = \frac{[Co(NH_3)_6^{2+}]}{[Co(NH_3)_5^{2+}][NH_3]} = 0{,}3$$

$$\alpha_{M(NH_3)} = 1 + K_{s_1}[NH_3] + K_{s_1}K_{s_2}[NH_3]^2 + K_{s_1}K_{s_2}K_{s_3}[NH_3]^3 + + K_{s_1}K_{s_2}K_{s_3}K_{s_4}[NH_3]^4 + K_{s_1}K_{s_2}K_{s_3}K_{s_4}K_{s_5} \cdot [NH_3]^5 + + K_{s_1}K_{s_2}K_{s_3}K_{s_4}K_{s_5} \cdot K_{s_6}[NH_3]^6$$

$$\alpha_{M(NH_3)} = 1 + 10 + 4 \cdot 10 + 4 \cdot 10 + 28 + 42 \cdot 10^{-1} + 12{,}6 \cdot 10^{-2}$$

$$\alpha_{M(NH_3)} = 123{,}326$$

$$\beta_{s(NH_3)} = \frac{2 \cdot 10^{16}}{123{,}326} = 1{,}62 \cdot 10^{14}.$$

6. Să se calculeze constanta de instabilitate a complexonatului de zinc în soluția amoniacală (concentrația în amoniac fiind 10^{-2} mol · l^{-1}) la pH-ul soluției egal cu 9. Se dau:

$$\beta_{s(ZnY^{2-})} = 3{,}20 \cdot 10^{16}; \qquad K_{s(Zn(NH_3)^{2+})} = 2{,}34 \cdot 10^2;$$

$$K_{s(Zn(NH_3)_2^{2+})} = 2{,}75 \cdot 10^2; \qquad K_{s(Zn(NH_3)_3^{2+})} = 3{,}16 \cdot 10^2;$$

$$K_{s(Zn(NH_3)_4^{2+})} = 1{,}41 \cdot 10^2.$$

$$\alpha_{L(H+)} = 1 + 1{,}80 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-9} + 1{,}80 \cdot 10^{10} \cdot 1{,}45 \cdot 10^6 \cdot 10^{-18} + + 1{,}80 \cdot 10^{10} \cdot 1{,}45 \cdot 10^6 \cdot 4{,}70 \cdot 10^2 \cdot 10^{-27} + 1{,}80 \cdot 10^{10} \cdot 1{,}45 \cdot \cdot 10^6 \cdot 4{,}70 \cdot 10^2 \cdot 10^2 \cdot 10^{-36}.$$

$$\alpha_{L(H+)} = 1 + 18 + 2{,}61 \cdot 10^{-2} + 12{,}27 \cdot 10^{-9} + 12{,}27 \cdot 10^{-16}$$

Se vor neglija ultimii doi termeni

$$\alpha_{L(H+)} = 19{,}026$$

$$\alpha_{M(NH_3)} = 1 + 2{,}34 \cdot 10^2 \cdot 10^{-2} + 2{,}34 \cdot 10^2 \cdot 2{,}75 \cdot 10^2 \cdot 10^{-4} + + 2{,}34 \cdot 10^2 \cdot 2{,}75 \cdot 10^2 \cdot 3{,}16 \cdot 10^2 \cdot 10^{-6} + + 2{,}34 \cdot 10^2 \cdot 2{,}75 \cdot 10^2 \cdot 3{,}16 \cdot 10^2 \cdot 1{,}41 \cdot 10^2 \cdot 10^{-8}$$

$$\alpha_{M(NH_3)} = 1 + 2{,}34 + 6{,}435 + 20{,}3346 + 28{,}6718 = 58{,}78$$

$$\beta_{s(H+,\, NH_3)} = \frac{\beta_{s(ZnY^{2-})}}{\alpha_{L(H+)} \cdot \alpha_{M(NH_3)}} = \frac{3{,}20 \cdot 10^{16}}{19{,}026 \cdot 58.78} = 2{,}86 \cdot 10^{13}.$$

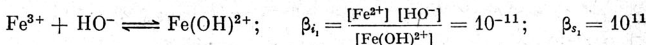
7. De cîte ori se micșorează stabilitatea fericianurii de potasiu la un pH al soluției egal cu 8, datorită formării de hidroxocomplecși?

Se dau: $\beta_{s(Fe(CN)_6^{3-})} = 10^{44}$; $\beta_{i(Fe(OH)^{2+})} = 10^{-11}$; $\beta_{i(Fe(OH)_2^+)} = 2 \cdot 10^{-22}$

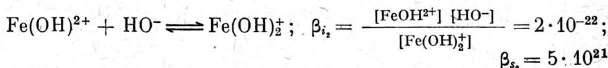
$\beta_{i(Fe(OH)_3)} = 10^{-35}$.

Rezolvare:

Echilibrele de formare a hidroxocomplecşilor fierului sînt:

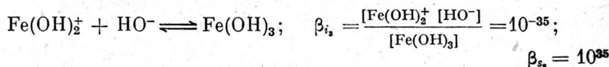


$$Fe^{3+} + HO^- \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+}; \quad \beta_{i_1} = \frac{[Fe^{2+}]\,[HO^-]}{[Fe(OH)^{2+}]} = 10^{-11}; \quad \beta_{s_1} = 10^{11}$$



$$Fe(OH)^{2+} + HO^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+; \quad \beta_{i_2} = \frac{[FeOH^{2+}]\,[HO^-]}{[Fe(OH)_2^+]} = 2 \cdot 10^{-22};$$

$$\beta_{s_2} = 5 \cdot 10^{21}$$



$$Fe(OH)_2^+ + HO^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3; \quad \beta_{i_3} = \frac{[Fe(OH)_2^+]\,[HO^-]}{[Fe(OH)_3]} = 10^{-35};$$

$$\beta_{s_3} = 10^{35}$$

$pH + pOH = 14; \quad pOH = 6; \; [HO^-] = 10^{-6}$

$$\alpha_{M(OH)} = 1 + [HO^-] \cdot 10^{11} + [HO^-]^2 \cdot 5 \cdot 10^{21} + [HO^-]^3 \cdot 10^{35}$$

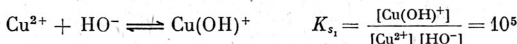
$\alpha_{M(OH)} = 1 + 10^5 + 5 \cdot 10^9 + 10^{17} \approx 10^{17}$ (se neglijează primii trei termeni)

$$\beta_{s_{(OH)}} \frac{1 \cdot 10^{44}}{10^{17}} = 10^{27}.$$

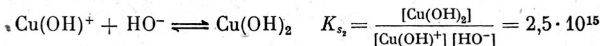
Raportul constantelor este: $\frac{10^{44}}{10^{27}} = 10^{17}$.

8. Care este concentrația ionului complex $Cu(CN)_4^{3-}$ într-o soluție ce conține cianură de potasiu de concentrație 10^{-3}, la un pH egal cu 10? Se dau: $\beta_{s_{(Cu(CN)_4^{3-})}} = 2 \cdot 10^{27}$; $K_{s_{(Cu(OH)^+)}} = 10^5$; $K_{s_{(Cu(OH)_2)}} = 2{,}5 \cdot 10^{15}$.

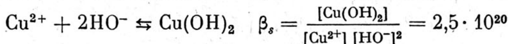
Rezolvare:



$$Cu^{2+} + HO^- \rightleftharpoons Cu(OH)^+ \qquad K_{s_1} = \frac{[Cu(OH)^+]}{[Cu^{2+}]\,[HO^-]} = 10^5$$



$$Cu(OH)^+ + HO^- \rightleftharpoons Cu(OH)_2 \qquad K_{s_2} = \frac{[Cu(OH)_2]}{[Cu(OH)^+]\,[HO^-]} = 2{,}5 \cdot 10^{15}$$



$$Cu^{2+} + 2HO^- \rightleftharpoons Cu(OH)_2 \quad \beta_s = \frac{[Cu(OH)_2]}{[Cu^{2+}]\,[HO^-]^2} = 2{,}5 \cdot 10^{20}$$

$Cu(OH)_2$ este precipitat. Convențional concentrația fazei solide este 1.

$$[Cu^{2+}]\,[HO^-]^2 = 4 \cdot 10^{-21}; \quad pOH = 4; \; [HO^-] = 10^{-4};$$

$$[Cu^{2+}] = \frac{4 \cdot 10^{-21}}{10^{-8}} = 4 \cdot 10^{-13}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$\beta_{s_{(Cu(CN)_4^{3-}}} = \frac{[Cu(CN)_4^{3-}]}{[Cu^{2+}]\,[CN^-]^4} = 2 \cdot 10^{27}$$

$$[Cu(CN)_4^{3-}] = 2 \cdot 10^{27} \cdot 4 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-12} = 8 \cdot 10^2\ mol \cdot l^{-1}.$$

9. La ce concentrație în ioni de oxalat se va forma un complex solubil de oxalat de magneziu, într-o soluție de sulfat de magneziu 10^{-2}m?

Se dau: $P_{s(MgC_2O_4)} = 9 \cdot 10^{-5}$; $\beta_{s(Mg(C_2O_4)_2^{2-})} = 2,5 \cdot 10^4$

Rezolvare:

$$P_{s(MgC_2O_4)} = 9 \cdot 10^{-5}; \quad [C_2O_4^{2-}] = \frac{9 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}} = 9 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot l^{-1}.$$

Pentru precipitarea oxalatului de magneziu în aceste condiții este necesar ca: $[C_2O_4^{2-}] > 9 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}.

$$\beta_{s(Mg(C_2O_4)_2^{2-})} = \frac{[Mg(C_2O_4)_2^{2-}]}{[Mg^{2+}]\ [C_2O_4^{2-}]^2} = 2,5 \cdot 10^4.$$

La complexarea practic totală a ionilor de magneziu, concentrația ionului complex este egală cu concentrația ionilor de magneziu existenți inițial în soluție, deci:

$$[Mg(C_2O_4)_4^{2-}] = 10^{-2}.$$

La stabilirea echilibrului: $[Mg^{2+}] = \dfrac{[C_2O_4^{2-}]}{2}$

$$\frac{2 \cdot 10^{-2}}{[C_2O_4^{2-}]^3} = 2,5 \cdot 10^4; \quad [C_2O_4^{-2}] = \sqrt[3]{8 \cdot 10^{-7}} = 9,28 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot l^{-1}.$$

Pentru dizolvarea precipitatului de oxalat de magneziu se cere ca: $[C_2O_4^{2-}] > 9,28 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}.

10. Cîte g de acetat de amoniu trebuie să se adauge la 100 cm^3 dintr-o soluție ce conține ioni Pb^{2+} de concentrație 10^{-1} m pentru a se forma complexul $Pb_2O(CH_3COO)_2$. Se dau: $K_{s_1} = 5 \cdot 10^2$; $K_{s_2} = 1,7 \cdot 10^4$; $M_{CH_3COONH_4} = 77$.

Rezolvare:

$$\beta_s = K_{s_1} \cdot K_{s_2} = 8,5 \cdot 10^6$$

$$\beta_s = \frac{[Pb_2O(CH_3COO)_2]}{[Pb_2O^{2+}]\ [CH_3COO^-]^2} = 8,5 \cdot 10^6$$

$$[Pb_2O(CH_3COO)_2] = [Pb^{2+}] = 10^{-1}$$

$$[Pb_2O^{2+}] = \frac{[CH_3COO^-]}{2}$$

$$\frac{2 \cdot 10^{-1}}{[CH_3COO^-]^3} = 8,5 \cdot 10^5$$

$$[CH_3COO^-] = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 10^{-1}}{8,5 \cdot 10^6}} = 8,7 \cdot 10^{-3}\ \text{mol.}\ l^{-1}.$$

La 100 cm^3 vor fi necesari $8{,}7 \cdot 10^{-4}$ moli de acetat de amoniu,. $8{,}7 \cdot 10^{-4} \cdot 77 = 0{,}06699$ g CH_3COONH_4.
Se vor adăuga minimum 0,06699 g de acetat de amoniu.

11. La o soluție de acetat de cadmiu 10^{-1} n s-a adăugat acid cian-. hidric încît concentrația acestuia să fie $2 \cdot 10^{-1}$ m, iar pH-ul soluției este 3.
Să se răspundă dacă în aceste condiții se formează complexul $K_2Cd(CN)_4$

Se dau: $\beta_{i(Cd(CN)_4^{2-})} = 10^{-17}$; $K_{a(HCN)} = 7{,}2 \cdot 10^{-10}$.

Rezolvare:

$$[Cd^{2+}] = \frac{10^{-1}}{2} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_4^{2-}; \ \beta_i = \frac{[Cd^{2+}][CN^-]^4}{[Cd(CN)_4^{2-}]} = 1 \cdot 10^{-17}$$

$$CN^- + H^+ \rightleftharpoons HCN \qquad K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = 7{,}2 \cdot 10^{-10}$$

$$[H^+] = 10^{-3}$$

$$[CN^-] = \frac{7{,}2 \cdot 10^{-10} \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{10^{-3}} = \frac{14{,}4 \cdot 10^{-11}}{10^{-3}} = 1{,}44 \cdot 10^{-7}.$$

La stabilirea echilibrului:

$$[Cd^{2+}] = \frac{[CN^-]}{4} \text{ iar: } [Cd(CN)_4^{2-}] = [Cd^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2}$$

Se înlocuiesc în constanta β_i.

$$\frac{[CN^-]^5}{4 \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 10^{-17}; \ [CN^-]^5 = 2 \cdot 10^{-18}$$

$$[CN^-] = \sqrt[5]{2 \cdot 10^{-18}} = 2{,}89 \cdot 10^{-4}.$$

Pentru a se forma complexul este necesar ca:

$$[CN^-] \geqslant 2{,}89 \cdot 10^{-4}.$$

În condițiile de pH = 3, concentrația ionului CN^- este de aproximativ 1 000 de ori mai mică.

12. La 95 cm^3 soluție ce conține ioni Ag^+ și Cu^{2+}, de concentrație egală cu 10^{-2} m fiecare, se adaugă 5 cm^3 dintr-o soluție de amoniac 10% ($\rho = 0{,}954$ g/cm^3).

Să se arate dacă se formează ambii complecși: $(Ag(NH_3)_2^+$ și $Cu(NH_3)_4^{2+}$. Se dau: $\beta_{i(Ag(NH_3)_2^+)} = 9 \cdot 10^{-8}$; $\beta_{i(Cu(NH_3)_4^{2+})} = 5 \cdot 10^{-14}$.

Rezolvare:

$$\frac{5 \cdot 10 \cdot 0{,}954}{100} = 0{,}477 \text{ g } NH_3/100 \text{ cm}^3 = 4{,}7700 \text{ g } NH_3/1\,000 \text{ cm}^3;$$

$$\frac{4{,}77}{17} = 2{,}8 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)^+]} = 9 \cdot 10^{-8}; \; [NH_3] = 2[Ag^+]; \; [Ag(NH_3)_2^+] = 10^{-2}$$

$$\frac{[NH_3]^3}{2 \cdot 10^{-2}} = 9 \cdot 10^{-8}; \; [NH_3] = \sqrt[3]{18 \cdot 10^{-10}} = 12{,}17 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]} = 5 \cdot 10^{-14}; \; [NH_3] = 4[Cu^{2+}]; \; [Cu(NH_3)_4^{2+}] = 10^{-2}$$

$$\frac{[NH_3]^5}{4 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-14}; \; [NH_3] = \sqrt[5]{2 \cdot 10^{-15}} = 1{,}15 \cdot 10^{-3}.$$

Se vor forma ambii complecși, deoarece concentrația în amoniac a soluției depășește cu mult concentrația în amoniac necesară pentru formarea complecșilor.

13. Concentrația ionului complex $Co(CN)_4^{2-}$ dintr-o soluție este $5 \cdot 10^{-2}$ ion-g $\cdot$ l^{-1}. La 50 cm³ din această soluție se adaugă 50 cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric 10 m.

Să se arate de cîte ori se micșorează stabilitatea complexului. Se dau: $\beta_{s(Co(CN)_4^{2-})} = 1{,}25 \cdot 10^{19}$; $K_{a(HCN)} = 7{,}2 \cdot 10^{-10}$.

Rezolvare:

$$\frac{[Co(CN)_4^{2-}]}{[Co^{2+}][CN^-]^4} = 1{,}25 \cdot 10^{19}; \quad \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 4}{[CN^-]^5} = 1{,}25 \cdot 10^{19}$$

$$[CN^-] = \sqrt[5]{16 \cdot 10^{-21}} = 1{,}1 \cdot 10^{-4}$$

$$[H^+] = [HCl] = \frac{50 \cdot 10}{100} = 5 \text{ m}$$

$$\frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = 7{,}2 \cdot 10^{-10}.$$

Acidul fiind foarte slab: $[HCN] = [H^+] = 5$ m

$$[CN^-] = \sqrt{7{,}2 \cdot 10^{-10} \cdot 5} = 6 \cdot 10^{-5}.$$

Concentrația ionilor CN^- în acest mediu este mai mică decît cea necesară formării complexului.

A doua posibilitate de rezolvare:

$$\alpha_H = 1 + \frac{[H^+]}{7,2 \cdot 10^{-10}} = 1 + 6,9 \cdot 10^9 \text{ (se neglijează 1)}$$

$$\beta_{s(H)} = \frac{1,25 \cdot 10^{19}}{6,9 \cdot 10^9} = 1,81 \cdot 10^9.$$

Stabilitatea complexului este de $6,9 \cdot 10^9$ ori mai mică.

14. Constantele totale de stabilitate ale complecșilor $Co(NH_3)_6^{2+}$ și $Co(NH_3)_6^{3+}$ sînt: $1,43 \cdot 10^5$ și respectiv $1,7 \cdot 10^{35}$.

Potențialul redox al unei soluții ce conține ionii Co^{2+} și Co^{3+} este de 1,663 V. Care va fi raportul concentrațiilor în amoinac necesar formării celor doi complecși?

Se dă: $E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1,840$ V.

Rezolvare:

$$1,663 = 1,840 + 0,059 \log \frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]}$$

$$\frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]} = 10^{\frac{1,663-1,840}{0,059}} = 10^{-\frac{0,177}{0,059}} = 10^{-3} \approx \frac{1}{999}$$

$$\frac{[Co(NH_3)_6^{2+}]}{[Co^{2+}][NH_3]^6} = 1,43 \cdot 10^5; \quad \frac{[Co(NH_3)_6^{3+}]}{[Co^{3+}][NH_3]^6} = 1,7 \cdot 10^{35}$$

$$\frac{[NH_3]_{Co(NH_3)_6^{2+}}}{[NH_3]_{Co(NH_3)_6^{3+}}} = \frac{999}{1} \cdot \frac{1,7 \cdot 10^{35}}{1,43 \cdot 10^5} \approx 1,19 \cdot 10^{33}$$

Verificare:

Se fac înlocuirile în constantele de stabilitate:

$[Co(NH_3)_6^{2+}] = 999$; $[Co(NH_3)_6^{3+}] = 1$; $[Co^{2+}] = [NH_3]/6$; $[Co^{3+}] = \frac{[NH_3]}{6}$

$$\frac{999 \cdot 6}{[NH_3]^7} = 1,43 \cdot 10^5; \quad [NH_3]^7_{Co(NH_3)_6^{2+}} = \frac{999 \cdot 6}{1,43 \cdot 10^5}$$

$$\frac{1 \cdot 6}{[NH_3]^7} = 1,7 \cdot 10^{35}; \quad [NH_3]^7_{Co(NH_3)_6^{3+}} = \frac{6}{1,7 \cdot 10^{35}}$$

$$\frac{[NH_3]_{Co(NH_3)_6^{2+}}}{[NH_3]_{Co(NH_3)_6^{3+}}} = \frac{999 \cdot 6}{1,43 \cdot 10^5} \cdot \frac{1,7 \cdot 10^{35}}{6} = 1,19 \cdot 10^{33}.$$

b. Probleme și aplicații propuse

1. Cum se modifică stabilitatea complexului $Co(SCN)_4^{2-}$ la diluarea soluției de 10 ori. Concentrația inițială a ionilor de cobalt este 10^{-3} m, iar a tiocianatului 10^{-1} m. Se dă:

$$\beta_{i(Co(SNC)_4^{2-})} = 10^{-3}.$$

R. Se micșorează de 1 000 ori.

2. Să se calculeze constanta de stabilitate efectivă a complexului CdY^{2-} în mediu de amoniac de concentrație 10^{-1} m.

De cîte ori scade stabilitatea complexului CdY^{2-} în aceste condiții?

Se dau: $\beta_{s(CdY^{2-})} = 2,88 \cdot 10^{16}$; $\beta_{s(Cd(NH_3)_4^{2+})} = 1,25 \cdot 10^7$

R. $2,30 \cdot 10^{13}$; $1,25 \cdot 10^3$ ori.

3. Să se calculeze procentul în ioni de magneziu necomplexați cu EDTA la $pH = 10$ și la $pH = 6$. Concentrația inițială a ionilor de magneziu este 10^{-1} m, iar volumul final se dublează. Se adaugă o soluție de complexon în cantitate stoechiometrică. Se dau:

$$\beta_{s(MgY^{2-})} = 4,90 \cdot 10^8;\ \alpha_{H(pH=10)} = 2,82;\ \alpha_{H(pH=6)} = 4,47 \cdot 10^4.$$

R. $3,4 \cdot 10^{-2}$ %; 4,26%.

4. Complexul $Fe(SCN)^{2+}$ are constanta de stabilitate egală cu $9 \cdot 10^2$. Să se calculeze procentul de fer complexat cînd se adaugă 20 cm^3 dintr-o soluție de tiocianat de amoniu 10^{-1} m la 5 cm^3 soluție de fer (III) 10^{-2} m.

R. 98, 59%.

5. Se consideră complexul CaY^{2-} de concentrație 10^{-2} m. Să se calculeze valoarea pCa la $pH = 4$. Se dau constanțele de formare ale acizilor: $K_{HY^{3-}} = 1,82 \cdot 10^{10}$; $K_{H_2Y^{2-}} = 1,45 \cdot 10^6$; $K_{H_3Y^-} = 4,68 \cdot 10^2$; $K_{H_4Y} = 10^2$, iar $\beta_{s(CaY^{2-})} = 5 \cdot 10^{10}$.

R. 2,13.

2.6.2. Curbe de titrare

Titrările complexometrice sînt aplicații analitice ale reacțiilor de complexare, în care doi componenți capabili să formeze un compus complex sînt puși în condiții de a reacționa. Momentul corespunzător reacției cantitative se constată fie printr-un procedeu chimic, fie printr-o metodă fizică.

Procesul de titrare este urmărit prin modificarea concentrației unuia dintre participanții la reacția de complexare, la diferite adaosuri de titrant.

În titrările complexometrice, cei doi componenți ai reacției sînt, în cele mai multe cazuri, un ion metalic și un ligand (anion sau moleculă neutră).

Curba de titrare este reprezentarea grafică a unui proces de titrare și în cazul de față va urmări dependența pM (cologaritmul concentrației ionului metalic) în funcție de procent (volum, mmoli) titrant adăugat. Asemenea curbe prezintă un salt la echivalență (ΔpM) delimitat în funcție de eroarea admisă în analiză, cu un punct de inflexiune (panta maximă

a curbei) la echivalență. Utilizînd constantele condiționale de stabilitate (sau de instabilitate), influența proceselor secundare este inclusă în valorile acestor constante, rămînînd astfel numai procesul principal de titrare cu cele trei componente ale sale: substanța analizată, reactivul și produsul format. Forma curbei de titrare va depinde astfel, numai de valoarea numerică a constantei condiționale și de concentrația celor doi componenți ai reacției de titrare.

Complexanții general utilizați prezintă inconvenientul de a nu fi specifici. Pentru analiza amestecurilor de ioni, trebuie să fie bine definite condițiile experimentale pentru a se putea evita interferențele. Regula generală de selectare a titranților este aplicabilă și de data aceasta.

Pentru a realiza o titrare selectivă este nevoie ca: $\frac{\beta_s(M_1)}{\beta_s(M_2)} \geqslant 10^4$ (pentru complecși cu același număr de coordinare) M_1 și M_2 sînt doi ioni metalici în concentrații aproximativ egale.

Se realizează și titrări inverse, diverși complexanți sînt titrați cu soluții ale ionilor metalici.

2.6.3. **Indicarea punctului de echivalență**

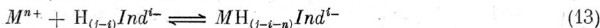
Decelarea punctului de echivalență se realizează fie chimic, utilizînd indicatorii metalocromici, fie prin diverse metode instrumentale (titrare conductometrică, titrare potențiometrică, titrare amperometrică, titrare spectrofotometrică, titrare radiometrică ș.a.). În acest capitol se va trata numai titrarea cu indicatori metalici (indicarea vizuală), celelalte posibilități de indicare vor fi discutate în cadrul metodelor fizice de analiză.

Indicatorii metalocromici sînt substanțe chimice care formează complecși colorați cu ionii metalici, între anumite limite ale valorilor pM, observîndu-se astfel o schimbare de culoare a soluției la modificarea concentrației cationilor. Indicatorii metalici sînt, de obicei, acizi sau baze slabe organice, funcționînd în același timp și ca indicatori de pH.

Se va considera, ca exemplu, un indicator metalic care este sarea unui acid organic slab, $H_{(j-i)}Ind^{i-}$. Mecanismul de indicare la titrarea cationilor cu un agend de complexare (ligand) notat în formă generală L, se realizează astfel:

Se adaugă la soluția ce conține cationul M^{n+}, o cantitate mică de indicator și apoi se titrează cu ligandul L.

Reacțiile care au loc sînt:



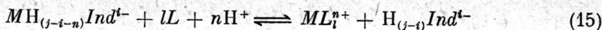
$$M^{n+} + H_{(j-i)}Ind^{i-} \rightleftharpoons MH_{(j-i-n)}Ind^{i-} \qquad (13)$$

(reacția cu indicatorul);



$$M^{n+} + lL \rightleftharpoons ML_l^{n+} \qquad (14)$$

(reacția cationului liber cu titrantul);



$$MH_{(j-i-n)}Ind^{i-} + lL + nH^+ \rightleftharpoons ML_l^{n+} + H_{(j-i)}Ind^{i-} \quad (15)$$

(reacția complexului metal-indicator cu excesul de ligand la echivalență).

Culoarea soluției se va schimba de la culoarea caracteristică a speciilor. $MH_{(j-i-n)}Ind^{i-}$, la aceea a speciilor ionice $H_{(j-i)}Ind^{i-}$.

Pentru un viraj net al indicatorului este necesară îndeplinirea următoarelor condiții:

— stabilitatea complexului ion metalic-indicator să fie mai mică decît stabilitatea complexului ion metalic-ligand:

$$\beta_{ML_l^{n+}} / \beta_{MH_{(j-i-n)}Ind^{i-}} \geqslant 10^4 \quad \text{și} \quad \beta_{ML_l^{n+}} \geqslant 10^4.$$

— Reacțiile de complexare ale ionului metalic cu indicatorul și ligandul să decurgă cu viteză mare.

Deoarece indicatorii metalici sînt și indicatorii de pH, pentru a evita modificarea culorii datorită schimbării pH-ului soluției, este necesar să se lucreze în mediu tamponat, la un anumit pH corespunzător unui viraj net.

Domeniul de viraj al indicatorilor complexometrici corespunde unui interval de pM între limitele căruia are loc schimbarea culorii

$$\beta_{(MH_{(j-i-n)}Ind^{i-})} = \frac{[M^{n+}][H_{(j-i)}Ind^{i-}]}{[MH_{(j-i-n)}Ind^{i-}]}. \quad (16)$$

Raportul de culoare, $\frac{[H_{(j-i)}Ind^{i-}]}{[MH_{(j-i-n)}Ind^{i-}]}$, se face egal cu 10^{-1} și 10, corespunzător celor două limite ale domeniului de viraj și se logaritmează:

$$p\beta = pM + 1 \quad \text{și} \quad p\beta = pM - 1 \quad (17)$$

$$\Delta pM = p\beta + 1 - p\beta + 1 = 2, \quad (18)$$

rezultînd astfel că intervalul de viraj al indicatorilor complexometrici este de circa două unități pM. Punctul de tranziție al indicatorului este pM-ul la care se sesizează foarte bine schimbarea culorii indicatorului și de cele mai multe ori acesta corespunde mijlocului intervalului de viraj, adică:

$$pM_{Ind} = p\beta_{Ind}. \quad (19)$$

La alegerea indicatorului în titrările complexometrice se are în vedere ca intervalul de viraj al indicatorului să fie cuprins între limitele saltului la echivalență, iar pM_{Ind} să fie cît mai aproape de pM_{echiv}.

În tabelul 2.7 sînt prezentați cîțiva indicatori metalocromici cu caracteristicile lor.

Indicatori metalocromici

Indicator	Ionii metalici pentru care se utilizează	Schimbarea culorii în funcție de *p*H
eriocrom negru T	Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Ti^{4+}	6,50 > *p*H, roșu 6,50 < *p*H < 11,00, albastru *p*H > 11,50, galben-portocaliu
murexid	Ca^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}	9,00 > *p*H, roșu-violet 9,00 < *p*H < 11,00, violet *p*H > 11,50, albastru-violet
fluorescein-complexon	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Tl^{3+}, Bi^{3+}, Zr^{4+}, Th^{4+}	7,00 > *p*H, portocaliu *p*H > 11,00, roșu
piridilazonaftol (PAN)	Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Bi^{3+}, Sc^{3+}, In^{3+}	roșu-galben
ftalein-complexon	Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}	6,50 > *p*H, incolor 7,00 < *p*H < 10,00, roz *p*H > 11,00, roșu
violet de pirocatehină	Ca^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Bi^{3+}, Th^{4+}	7,50 > *p*H, galben 8,00 < *p*H < 10,00, violet *p*H > 11,50, roșu-violet

2.6.4. Eroarea de indicator (sau de titrare)

În general, eroarea de titrare rezultă din faptul că, punctul final al titrării nu corespunde punctului de echivalență.

Se deosebesc două cazuri: 1) titrarea cationilor cu agenți de complexare și 2) titrarea liganzilor cu ioni metalici.

$$1)\ M^{n+} + L \rightleftharpoons ML^{n+};\quad \beta_i = \frac{[M^{n+}][L]}{[ML^{n+}]}$$

$$pM_{Ind} < pM_{echiv}\ (-)$$

$$e_a = [M^{n+}]_{nt} = 10^{-pM_{Ind}}$$

$$e_r = -100\,\frac{10^{-pM_{Ind}}\cdot V}{C_M \cdot v}\,\%$$

$pM_{Ind} > pM_{echiv}$ (+)

$e_a = [L]_{exces}$

$$[M^{n+}] = \frac{\beta_i\,[ML^{n+}]}{[L]_{exces}}$$

$$[M^{n+}] = 10^{-pM_{Ind}};\ [ML^{n+}] = C_{M^{n+}}\frac{v}{V} \text{ iar: } [L]_{exces} = e_a$$

$$e_a = \frac{\beta_i\, C_{M^{n+}} \cdot v}{10^{-pM_{Ind}} \cdot V}$$

$$e_r = 100\,\frac{\beta_i}{10^{-pM_{Ind}}}\ \%$$

2) $L + M^{n+} \leftrightarrows ML^{n+}$

$pM_{Ind} < pM_{echiv.}$ (+)

$e_a = [M^{n+}]_{exces} = 10^{-pM_{Ind}}$

$$e_r = 100\,\frac{10^{-pM_{Ind}} \cdot V}{C_{M^{n+}} \cdot v}\ \%$$

$pM_{Ind} > pM_{echiv}$ (−)

$$e_a = [L]_{nt} = \frac{\beta_i\,[ML^{n+}]}{[M^{n+}]}$$

$$e_a = \frac{\beta_i\, C_{M^{n+}}\, v/V}{10^{-pM_{Ind}}}$$

$$e_r = -100\,\frac{\beta_i}{10^{-pM_{Ind}}}\ \%.$$

a. Probleme şi aplicaţii rezolvate

1. Să se traseze curbă la titrarea ionului Cl^- cu sare mercurică (azotat sau perclorat de Hg (II)). Se dau: $K_{s_1} = 5{,}5 \cdot 10^6$; $K_{s_2} = 3 \cdot 10^6$; $K_{s_3} = 7{,}1$; $K_{s_4} = 10$.

Rezolvare:

Se consideră soluţiile iniţiale avînd concentraţiile: $[Cl^-] = 4 \cdot 10^{-1}$m; $[Hg^{2+}] = 10^{-1}$ m.

$$\beta_s = \frac{[HgCl_4^{2-}]}{[Hg^{2+}]\,[Cl^-]^4} = 1{,}17 \cdot 10^{15}$$

% titrant adăugat	pHg
10	15,17
90	9,17
99	5,58
100	3,75
101	4,80

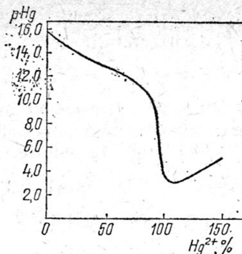


Fig. 2.10. Curbă de titrare.

Modul de calcul

10% titrant adăugat: $[Cl^-]_{netitrat} = \frac{90 \cdot 4 \cdot 10^{-1}}{100} \cdot \frac{1\,000}{1\,100} = 3,27 \cdot 10^{-1}$ m

$[Hg^{2+}] = \frac{[HgCl_4^{2-}]}{\beta_s\,[Cl^-]^4}$; $[HgCl_4^{2-}]_{format} = \frac{10 \cdot 10^{-1}}{100} \cdot \frac{1\,000}{1\,100} = 9,1 \cdot 10^{-3}$ m

$[Hg^{2+}] = \frac{9,1 \cdot 10^{-3}}{1,17 \cdot 10^{15}(3,27 \cdot 10^{-1})^4} = 6,80 \cdot 10^{-16}$; $pHg = 16-0,83=15,17$

90% titrant adăugat: $[Cl^-] = \frac{10 \cdot 4 \cdot 10^{-1}}{100} \cdot \frac{1\,000}{1\,900} = 2,11 \cdot 10^{-2}$;

$[HgCl_4^{2-}] = \frac{90 \cdot 10^{-1}}{1\,00} \cdot \frac{1\,000}{1\,900} = 4,74 \cdot 10^{-2}$

$[Hg^{2+}] = \frac{4,74 \cdot 10^{-2}}{1,17 \cdot 10^{15}\ (2,11 \cdot 10^{-2})^4} = 6,74 \cdot 10^{-10}$;

$pHg = 9,17$

99% titrant adăugat: $[Cl^-] = \frac{4 \cdot 10^{-1}}{100} \cdot \frac{1\,000}{1\,990} = 2,01 \cdot 10^{-3}$

$[HgCl_4^{2-}] = \frac{99 \cdot 10^{-1}}{100} \cdot \frac{1\,000}{1\,990} = 4,97 \cdot 10^{-2}$

$[Hg^{2+}] = \frac{4,97 \cdot 10^{-2}}{1,17 \cdot 10^{15}\ (2,01 \cdot 10^{-3})^4} = 2,60 \cdot 10^{-6}$

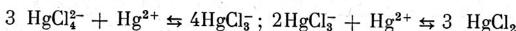
$pHg = 6 - 0,42 = 5,58$

100% titrant adăugat: $[HgCl_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-2}$; $[Cl^-] = 4 \cdot [Hg^{2+}]$;

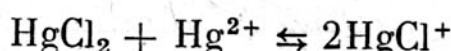
$$[Hg^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{5 \cdot 10^{-2}}{256 \cdot 1{,}17 \cdot 10^{15}}} = 1{,}76 \cdot 10^{-4}$$

$$pHg = 4 - 0{,}25 = 3{,}75.$$

La adăugarea titrantului în exces, complexul $HgCl_4^{2-}$ va trece în complecşi inferiori, mai puţin stabili, care conduc la creşterea concentraţiei ionilor Hg^{2+} în soluţie.



$$3\ HgCl_4^{2-} + Hg^{2+} \leftrightarrows 4HgCl_3^-;\ 2HgCl_3^- + Hg^{2+} \leftrightarrows 3\ HgCl_2$$



$$HgCl_2 + Hg^{2+} \leftrightarrows 2HgCl^+$$

101% titrant adăugat:

Se consideră că s-a format complexul $HgCl_3^-$ cu $\beta_s = 1{,}17 \cdot 10^{14}$

$$\beta_s = \frac{[HgCl_3^-]}{[Hg^{2+}]\ [Cl^-]^3} = 1{,}17 \cdot 10^{14};\quad [Hg^{2+}]_{exces} = \frac{10^{-1} \cdot 10^{-1}}{100} \cdot \frac{1\ 000}{2\ 010} =$$

$$= 4{,}98 \cdot 10^{-5}.$$

$$[HgCl_3^-] = 4 \cdot 4{,}98 \cdot 10^{-5} = 1{,}99 \cdot 10^{-4};\ [Cl^-] = 3\ [Hg^{2+}]$$

$$[Hg^{2+}] = \sqrt[4]{\frac{1{,}99 \cdot 10^{-4}}{1{,}17 \cdot 10^{14} \cdot 27}} = 1{,}60 \cdot 10^{-5}$$

$$pHg = 5{,}00 - 0{,}20 = 4{,}80.$$

Curba de titrare este prezentată în fig. 2.10.

2. Care este eroarea procentuală de indicator în titrarea precedentă, dacă s-a folosit indicatorul nitroprusiat de sodiu, $Na_2[Fe(CN)_5NO]$.

Ionul Hg^{2+} formează cu nitroprusiatul de sodiu un precipitat după reacţia: $Hg^{2+} + Na_2\,[Fe(CN)_5NO] = HgFe(CN)_6NO + 2Na^+$

$$P_s = [Hg^{2+}]\,[Fe(CN)_5NO^{2-}] = 1{,}60 \cdot 10^{-10}.$$

Pentru a se forma precipitatul este necesar ca:

$$[Hg^{2+}] \geqslant \frac{1{,}60 \cdot 10^{-10}}{[Fe(CN)_2NO^{2-}]}.$$

Uzual, în soluţie se adaugă o cantitate de nitroprusiat de sodiu, încît $[Fe(CN)_5NO^{2-}] = 10^{-3}$ mol · l^{-1}

$$[Hg^{2+}] = \frac{1{,}60 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}} = 1{,}60 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot l^{-1}.$$

Precipitatul de nitroprusiat de mercur (II), la această concentraţie în indicator, apare înainte de momentul de echivalenţă.

Pentru: $[Hg^{2+}] = 1{,}60 \cdot 10^{-7}$

Introducînd această concentrație în β_s

$$\beta_s = \frac{[HgCl_4^{2-}]}{[Hg^{2+}]\ [Cl^-]^4} = 1{,}17 \cdot 10^{15}$$

$$[Cl^-] = \sqrt[4]{\frac{5 \cdot 10^{-2}}{1{,}60 \cdot 10^{-7} \cdot 1{,}17 \cdot 10^{15}}} = 4{,}04 \cdot 10^{-3}.$$

La echivalență $[Cl^-] = 4 \cdot [Hg^{2+}]_{echiv} = 4 \cdot 1{,}76 \cdot 10^{-4} =$

$$= 7 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot l^{-1}$$

$$e_a = 40{,}4 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-4} = 33{,}4 \cdot 10^{-4}$$

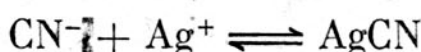
$$e_r = \frac{33{,}4 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-1}} 100 = 1{,}67\%.$$

3. a) Ce concentrație a avut o soluție de cianură de sodiu, dacă la titrarea a 15 cm^3 din această soluție s-au adăugat 10,50 cm^3 dintr-o soluție de azotat de argint $5 \cdot 10^{-2}$. Se dă: $M_{NaCN} = 49$.

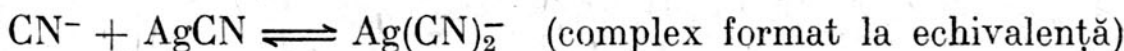
b) Cum se indică momentul de echivalență.?

Rezolvare:

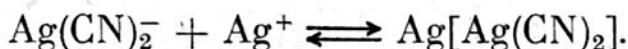
a) Reacțiile care au loc în procesul titrării sînt:



$$CN^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgCN$$



$$CN^- + AgCN \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- \quad \text{(complex format la echivalență)}$$



$$Ag(CN)_2^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag[Ag(CN)_2].$$

Pentru a calcula cantitatea de cianură de sodiu se are în vedere că un ion-g de argint reacționează cu doi moli cianură de sodiu.

$$\frac{49 \cdot 2 \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cdot 10{,}50}{1000} = 0{,}05145\ \text{g NaCN în}\ 15\ cm^3$$

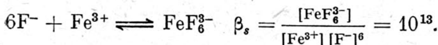
$$\frac{0{,}05145}{15} = 3{,}43 \cdot 10^{-3}\ \text{mmol/cm}^3 = 3{,}43 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot l^{-1}.$$

b) După echivalență, la adăugarea unui exces de ioni Ag^+, nemaiexistînd în soluție ioni CN^-, va precipita AgCN, soluția va deveni opalescentă și în felul acesta se indică sfîrșitul titrării.

4. Care este eroarea absolută exprimată în grame de fer la titrarea a 10 cm^3 dintr-o soluție de fluorură de sodiu 10^{-1} m. cu o soluție de clorură ferică de aceeași concentrație, în prezență de tiocianat de potasiu, cunoscînd că s-au adăugat 0,50 cm^3 soluție de tiocianat de potasiu 1 m. Volumul final al soluției este 200 cm^3. Se dau: $\beta_{s(FeF_6^{3-})} = 1 \cdot 10^{13}$; $\beta_{s(Fe(SCN)^{2+})} = 9 \cdot 10^2$; $A_{Fe} = 55{,}85$.

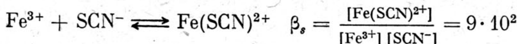
Rezolvare:

Reacția principală de titrare:



$$6F^- + Fe^{3+} \rightleftharpoons FeF_6^{3-} \quad \beta_s = \frac{[FeF_6^{3-}]}{[Fe^{3+}]\,[F^-]^6} = 10^{13}.$$

Reacția cu indicatorul (excesul de Fe^{3+} reacționează cu ionul SCN^-).



$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+} \quad \beta_s = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}]\,[SCN^-]} = 9 \cdot 10^2$$

$$[Fe^{3+}]_{echiv.} = \sqrt[7]{\frac{[FeF_6^{3-}]}{\beta_s \cdot 6^6}}; \quad [FeF_6^{3-}]_{echiv.} = \frac{10 \cdot 10^{-1}}{6 \cdot 200} = 8{,}33 \cdot 10^{-4}$$

$$[Fe^{3+}]_{echiv.} = \sqrt[7]{\frac{8{,}33 \cdot 10^{-4}}{10^{13} \cdot 4{,}6656 \cdot 10^4}} = 1{,}08 \cdot 10^{-3}.$$

Se va calcula, de asemenea $[Fe^{3+}]_{final}$. În momentul opririi titrării se consideră că ionul tiocianat a reacționat practic total, formînd ionul $Fe(SCN)_2^+$. La stabilirea echilibrului:

$$[Fe(SCN)^{2+}] = [SCN^-] = \frac{0{,}5}{200} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}.$$

Se introduc aceste concentrații în $\beta_{s(Fe(SCN)_2^+)}$

$$[Fe^{3+}] = \sqrt{\frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{\beta_s}} = \sqrt{\frac{2{,}5 \cdot 10^{-3}}{9 \cdot 10^2}} = 1{,}66 \cdot 10^{-3} \text{ ion-g} \cdot l^{-1}.$$

Pentru reacția cu indicatorul se va adăuga un exces de ioni Fe^{3+}.

$$e_a = 1{,}66 \cdot 10^{-3} - 1{,}08 \cdot 10^{-3} = 0{,}58 \cdot 10^{-3} \text{ ion-g} \cdot l^{-1}$$

$$0{,}58 \cdot 10^{-3} \cdot 55{,}85 = 32{,}39 \cdot 10^{-3} \text{ g } Fe^{3+}\ l^{-1} = 6{,}48 \cdot 10^{-3} \text{ g/200 cm}^3.$$

5. O probă de 50 cm^3 de apă a fost titrată cu o soluție de complexon III 10^{-2} m, folosindu-se 16,70 cm^3. Să se calculeze cîte miligrame de carbonat de calciu sînt într-un litru de apă.

Se dă: $M_{CaCO_3} = 100$.

Rezolvare:

$$\frac{100 \cdot 10^{-2} \cdot 16{,}70}{1\,000} = 0{,}0167 \text{ g } CaCO_3/50 \text{ cm}^3$$

$$\frac{0{,}0167 \cdot 1\,000}{50} = 334 \text{mg } CaCO_3 \cdot l^{-1}.$$

6. Să se traseze curba de titrare atunci cînd se titrează 40 cm^3 dintr-o soluție ce conține 2 mmoli magneziu cu o soluție de complexon III $5 \cdot 10^{-2}$ m. *p*H-ul de lucru este 10. Se dau:

$$\beta_{s(MgY^{2-})} = 4{,}82 \cdot 10^{-8}; \quad K_{a_1} = 10^{-2}; \quad K_{a_2} = 2{,}14 \cdot 10^{-3};$$

$$K_{a_3} = 6{,}90 \cdot 10^{-7}; \quad K_{a_4} = 5{,}50 \cdot 10^{-11}.$$

Rezolvare:

$$\alpha_H = 1 + \frac{10^{-10}}{5{,}5 \cdot 10^{-11}} + \frac{10^{-20}}{5{,}5 \cdot 10^{-11} \cdot 6{,}9 \cdot 10^{-7}} + \frac{10^{-30}}{5{,}5 \cdot 10^{-11} \cdot 6{,}9 \cdot 10^{-7} \cdot 2{,}14 \cdot 10^{-3}} +$$
$$+ \frac{10^{-40}}{5{,}5 \cdot 10^{-11} \cdot 6{,}9 \cdot 10^{-7} \cdot 2{,}14 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2}}.$$

Se iau în considerare primii doi termeni.

$$\alpha_H = 1 + 1{,}82 = 2{,}82.$$

$$\beta_{s(H+)} = \frac{4{,}82 \cdot 10^{8}}{2{,}82} = 1{,}71 \cdot 10^{8}$$

Volum titrant cm^3	Relație de calcul	*p*Mg
0,00	$[Mg^{2+}] = \frac{mmoli}{v} = 5 \cdot 10^{-2}$	1,30
10,00	$[Mg^{2+}] = \frac{30 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{50}$	1,52
20,00	$[Mg^{2+}] = \frac{20 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{60}$	1,77
30,00	$[Mg^{2+}] = \frac{10 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{70}$	2,15
40,00	$[Mg^{2+}] = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 40}{1{,}81 \cdot 10^{8} \cdot 80}}$	4,92
50,00	$[Mg^{2+}] = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 40}{1{,}71 \cdot 10^{8} \cdot 10 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}$	7,63
60,00	$[Mg^{2+}] = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 40}{1{,}71 \cdot 10^{8} \cdot 20 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}$	7,93

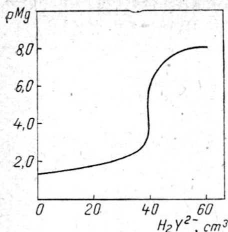
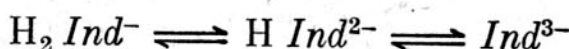


Fig. 2.11. Curba de titrare a magneziului cu titrant complexon III.

Curba de titrare este pezentată în fig. 2.11.

7. Să se calculeze pentru titrarea de mai sus raportul concentraţiilor $[\underset{(roşu)}{Mg\,Ind^-}]/[\underset{(albastru)}{H\,Ind^{2-}}]$ în cazul indicatorului eriocrom negru *T*, la adăugarea de $\pm 0{,}05$ cm³ complexon. Se dă: $\beta_{s(Mg\,Ind^-)} = 3 \cdot 10^5$.

Rezolvare:



$$H_2\,Ind^- \rightleftharpoons H\,Ind^{2-} \rightleftharpoons Ind^{3-}$$



$$\underset{(roşu)}{pH < 6{,}5} \quad \underset{(albastru)}{7 < pH < 11} \quad \underset{(portocaliu)}{11{,}5 < pH}$$

La pH = 10, reacţia dintre ionul magneziu şi indicator are loc după cum urmează: $Mg^{2+} + H\,Ind^{2-} \rightleftharpoons Mg\,Ind^- + H^+$

$$\frac{[Mg\,Ind^-]\,[H^+]}{[Mg^{2+}]\,[H\,Ind^{2-}]} = 3 \cdot 10^5 \cdot 10^{-10} = 3 \cdot 10^{-5}$$

$$-\ 0{,}05\ \text{cm}^3\ \text{titrant:}\ [Mg^{2+}] = \frac{0{,}05 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{39{,}95} = 6{,}26 \cdot 10^{-5}$$

$$\frac{[Mg\,Ind^-]}{[H\,Ind^{2-}]} = 3 \cdot 10^5 \cdot 6{,}26 \cdot 10^{-5} = 18{,}78.$$

$$+\ 0{,}05\ \text{cm}^3\ \text{titrant:}\ [Mg^{2+}] = \frac{40 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1{,}71 \cdot 10^8 \cdot 0{,}05 \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 4{,}68 \cdot 10^{-6}$$

$$\frac{[Mg\,Ind^-]}{[H\,Ind^{2-}]} = 3 \cdot 10^5 \cdot 4{,}68 \cdot 10^{-6} = 1{,}40.$$

Pentru 0,10 cm³ complexon adăugat, valoarea raportului de culoare variază de la 18,78 la 1,40; de 13,41 ori.

8. La determinarea cuprului prin titrare cu o soluţie de complexon III se utilizează ca indicator murexidul. Ce eroare de indicator se introduce dacă pH-ul de lucru este 9,00? Se consideră concentraţiile ionului de cupru şi a complexonului egale. Se dau:

$$\beta_{s(CuY^{2-})} = 6{,}31 \cdot 10^{18}; \quad \beta_{s(CuH_2Ind)} = 1{,}60 \cdot 10^{12}; \quad \alpha_{H(pH=9)} = 19{,}30.$$

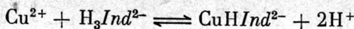
Rezolvare:

$$\beta_{s(H+)} = \frac{6{,}31 \cdot 10^{18}}{19{,}30} = 3{,}27 \cdot 10^{17}$$



$$\underset{roşu}{H_4Ind^-} \rightleftharpoons \underset{violet}{H_3Ind^{2-}} \rightleftharpoons \underset{albastru\text{-}violet}{H_2Ind^{3-}}$$

$$pH < 9 \quad 9 < pH < 11 \quad 11 < pH$$



$$Cu^{2+} + H_3Ind^{2-} \rightleftharpoons CuHInd^{2-} + 2H^+$$

$$\frac{[CuHInd^{2-}]\,[H^+]^2}{[H_3Ind^{2-}]\,[Cu^{2+}]} = 1,60 \cdot 10^{12} \cdot 10^{-18} = 1,60 \cdot 10^{-6}$$

$$\frac{[CuHInd^{2-}]}{[H_3Ind^{2-}]} = 1,60 \cdot 10^{12}\,[Cu^{2+}].$$

Se consideră virajul pentru raportul de culoare egal cu unitatea

$$[Cu^{2+}]_T = \frac{1}{1,60 \cdot 10^{12}} = 6,25 \cdot 10^{-13};\ pCu = 12,20.$$

Se va calcula pCu la echivalență, considerînd concentrația celor doi reactanți egală cu 10^{-2} m.

$$[Cu^{2+}]_{echiv.} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-3}}{3,27 \cdot 10^{17}}} = 1,24 \cdot 10^{-10};\ p\,Cu_{echiv.} = 9,91.$$

$$pCu_T > pCu_{echiv.}$$

$$e_r = 100\,\frac{1}{\beta_{s(CuY^{2-})} \cdot [Cu^{2+}]_T} = \frac{100 \cdot 1,6 \cdot 10^{12}}{3,27 \cdot 10^{17}} = 4,89 \cdot 10^{-4}\ \%.$$

9. Să se calculeze valoarea pM la punctul de echivalență cînd se titrează 3 mmoli din fiecare dintre următorii ioni: Ca^{2+}, Ni^{2+} și Fe^{3+} cu o soluție de complexon III, la pH = 6. Volumul final al soluției este 100 cm³. Se dau: $\beta_{s(CaY^{2-})} = 5 \cdot 10^{10}$;

$$\beta_{s(NiY^{2-})} = 4,17 \cdot 10^{18};\ \beta_{s(FeY^-)} = 1,26 \cdot 10^{25}$$

$$\alpha_{H(pH=6)} = 4,47 \cdot 10^4;\ A_{Ca} = 40.$$

Rezolvare:

$$[M]_{echiv.} = \sqrt{\frac{[MY^{2-}]}{\beta_{s(H+)}}}$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{3 \cdot 10^{-2} \cdot 4,47 \cdot 10^4}{5 \cdot 10^{10}}} = 1,64 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1};\ pCa = 3,79$$

$$[Ni^{2+}] = \sqrt{\frac{3 \cdot 10^{-2} \cdot 4,47 \cdot 10^4}{4,17 \cdot 10^{18}}} = 1,79 \cdot 10^{-8}\ mol \cdot l^{-1};\ pNi = 7,75$$

$$[Fe^{3+}] = \sqrt{\frac{3 \cdot 10^{-2} \cdot 4,47 \cdot 10^4}{1,26 \cdot 10^{25}}} = 1,03 \cdot 10^{-11}\ mol \cdot l^{-1};\ pFe = 10,99$$

$$[Ca^{2+}] : [Ni^{2+}] : [Fe^{3+}] = 1 : 1,1 \cdot 10^{-4} : 6,30 \cdot 10^{-8}.$$

În aceste condiții la $pH = 6$ nu se poate determina ionul de calciu, deoarece: $1{,}64 \cdot 10^{-4} \cdot 40 = 6{,}55 \cdot 10^{-3}$ g $\cdot$ l^{-1} $= 6{,}55 \cdot 10^{-4}$ g/100 cm^3.

Cantitatea de calciu necomplexată este mai mare decît exactitatea cerută metodelor macrovolumetrice.

10. Se titrează 50 cm^3 dintr-o soluție ce conține ionii Co^{2+} de concentrație $4 \cdot 10^{-2}$, cu soluție complexon III, utilizînd un indicator metalocromic ce are pM-ul punctului de titrare egal cu 5. Volumul final al soluției este 80 cm^3. Care este pH-ul minim la care se poate realiza titrarea? Se dau:

$$\beta_{(CoY^{2-})} = 2{,}04 \cdot 10^{16};$$

$$K_{a_1} = 10^{-2}; \quad K_{a_2} = 2{,}14 \cdot 10^{-3}; \quad K_{a_3} = 6{,}9 \cdot 10^{-7}; \quad K_{a_4} = 5{,}5 \cdot 10^{-11}.$$

Rezolvare:

$$\alpha_H = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a_4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_4} \cdot K_{a_3}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a_4} \cdot K_{a_3} \cdot K_{a_2}} + \frac{[H^+]^4}{K_{a_4} \cdot K_{a_3} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_1}}.$$

Se pune condiția ca pM $= 5$ sau $[M] = 10^{-5}$.

$$\frac{\beta_s}{\alpha_H} = \frac{2{,}04 \cdot 10^{16}}{\alpha_H} = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}]\,[H_2Y^{2-}]} = \frac{50 \cdot 4 \cdot 10^{-2}}{80 \cdot 10^{-10}} = 2{,}5 \cdot 10^8$$

$$\alpha_H = \frac{2{,}04 \cdot 10^{16}}{2{,}5 \cdot 10^8} = 8{,}16 \cdot 10^7$$

$$8{,}16 \cdot 10^7 = 1 + \frac{[H^+]}{5{,}5 \cdot 10^{-11}} + \frac{[H^+]^2}{3{,}8 \cdot 10^{-17}} + \frac{[H^+]^3}{8{,}1 \cdot 10^{-20}} + \frac{[H^+]^4}{8{,}1 \cdot 10^{-22}}.$$

Se neglijează 1.

$$8{,}16 = 0{,}18 \cdot 10^4 [H^+] + 0{,}26 \cdot 10^{10} [H^+]^2 + 0{,}12 \cdot 10^{13} [H^+]^3 +$$
$$+ 0{,}12 \cdot 10^{15} [H^+]^4;$$

$$12 \cdot 10^{13} [H^+]^4 + 12 \cdot 10^{11} [H^+]^3 + 26 \cdot 10^8 [H^+]^2 +$$
$$18 \cdot 10^2 [H]^+ - 8{,}16 = 0$$

$$P(5{,}5 \cdot 10^{-5}) \approx 0$$

$$[H^+] = 5{,}5 \cdot 10^{-5}; \; pH = 4{,}26.$$

11. O soluție care conține ioni de calciu, de concentrație 10^{-2} m, se titrează cu o soluție de complexon III de aceeași concentrație. Se admite eroare de indicator de $\pm 0{,}10\%$. Ce domeniu de viraj trebuie să aibă indicatorul metalic utilizat pentru titrare și ce valoare pM_{Ind} corespunde preciziei cerute? Se dă: $\beta_{s(CaY^{2-})} = 5 \cdot 10^{10}$.

Rezolvare:

Domeniul de salt la echivalență:

99,90% titrant adăugat: $[Ca^{2+}] = \frac{10^{-1} \cdot 10^{-2}}{100 \cdot 2} = 5 \cdot 10^{-6}$; $p\text{Ca} = 5{,}30$

100,00% titrant adăugat: $[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{10}}} = 3{,}16 \cdot 10^{-7}$;

$p\text{Ca} = 6{,}50.$

100,10% titrant adăugat: $[Ca^{2+}] = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{10} \cdot 5 \cdot 10^{-6}} = 2 \cdot 10^{-8}$;

$p\text{Ca} = 7{,}70$

$\Delta p\text{Ca} = 7{,}70 - 5{,}30 = 2{,}40.$

Se cere ca indicatorul ales să aibă un domeniu de viraj cuprins între limitele domeniului de salt la echivalență (5,30 — 7,70) iar valoarea pCa a indicatorului să fie cît mai apropiată de valoarea 6,50.

12. Se dezagregă 0,3082 g dolomit, iar soluția se aduce la un balon cotat de 250 cm^3. Calciul se determină dintr-o probă de 25 cm^3, care se titrează cu 15,20 cm^3 dintr-o soluție de complexon III 10^{-2} m, în prezență de murexid, la pH = 12. Pentru determinarea magneziului se ia o probă de 50 cm^3 și se titrează cu 24,55 cm^3 dintr-o soluție de complexon 10^{-2} în prezență de eriocrom negru T, la pH = 10. Se cere conținutul procentual în carbonat de calciu și în carbonat de magneziu al dolomitului. Se dau: $M_{CaCO_3} = 100$; $M_{MgCO_3} = 84$.

Rezolvare:

$$\frac{100 \cdot 10^{-2} \cdot 15{,}20}{1\,000} = 0{,}0152 \text{ g}/25 \text{ cm}^3 = 0{,}1520 \text{ g}/250 \text{ cm}^3$$

$$\frac{0{,}1520 \cdot 100}{0{,}3082} = 49{,}64\% \text{ CaCO}_3$$

$$\frac{84 \cdot 10^{-2} \cdot 24{,}55}{1\,000} = 0{,}0206 \text{ g}/50 \text{ cm}^3 = 0{,}1030 \text{ g}/250 \text{ cm}^3$$

$$\frac{0{,}1030 \cdot 100}{0{,}3082} = 33{,}40\% \text{ MgCO}_3.$$

13. O probă de 50 cm^3 dintr-o soluție ce conține ioni de Pb^{2+} de concentrație 10^{-1} m este tamponată la pH = 10 și se titrează cu soluție complexon IV (H_2T^{2-}) de aceeași concentrație. a) Să se calculeze pPb la adăugarea următoarelor volume de titrant: 25,00; 49,90; 50,00 și 50,10 cm^3. b) Să se indice saltul la echivalentă pentru $e_r = \pm 0{,}20\%$. Se dau: $\beta_{s(PbT^{2-})} = 5 \cdot 10^{19}$; $\alpha_H = 51{,}1$.

Rezolvare:

a) 0,00 cm³ H_2T^{2-} adăugat: $[Pb^{2+}] = 10^{-1}$; $pPb = 1$.

25,00 cm³ H_2T^{2-} adăugat: $[Pb^{2+}] = \frac{25 \cdot 10^{-1}}{75} = 3,33 \cdot 10^{-2}$;

$pPb = 1,48$

49,90 cm³ H_2T^{2-} adăugat: $[Pb^{2+}] = \frac{10^{-1} \cdot 10^{-1}}{99,99} = 10^{-4}$; $pPb = 4$.

50,00 cm³ H_2T^{2-} adăugat: $[Pb^{2+}] = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 51,1}{5 \cdot 10^{19}}} = 2,26 \cdot 10^{-10}$;

$pPb = 9,65$

50,10 cm³ H_2T^{2-} adăugat: $[Pb^{2+}] = \frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 51,1}{5 \cdot 10^{19} \cdot 10^{-4}} = 51,1 \cdot 10^{-17}$;

$pPb = 15,29$.

b) 99,80% adaus titrant corespunde la 49,90 cm³ soluție H_2T^{2-}; $pPb = 4$; 100,20% adaus titrant corespunde la 50,10 cm³ soluție H_2T^{2-}; $pPb = 15,29$.

$\Delta pPb = 15,29 - 4 = 11,29$.

14. Pentru titrarea a 10 cm³ dintr-o soluție ce conține ioni de magneziu se consumă în titrare 10,50 cm³ dintr-o soluție de complexon III aproximativ $5 \cdot 10^{-2}$ m cu factorul de corecție egal cu 1,0060. Care este concentrația soluției titrate? Cîte grame magneziu a conținut soluția? Se dă: $A_{Mg} = 24,32$.

Rezolvare:

$v_{Mg^{2+}}[Mg^{2+}] = v_{H_2Y^{2-}}[H_2Y^{2-}]$

$[Mg^{2+}] = \frac{10,50 \cdot 1,0060 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{10} = 5,28 \cdot 10^{-2}$ mol · l⁻¹

$\frac{5,28 \cdot 10^{-2} \cdot 24,32}{100} = 0,0128$ g Mg^{2+}.

15. Se titrează ionii de cupru din 20 cm³ de soluție 10^{-2} m de sulfat de cupru, după diluare la 100 cm³, cu o soluție de complexon III $2 \cdot 10^{-2}$m folosind un indicator vizual. Care este pH-ul minim la care se poate realiza titrarea? Constantele de aciditate ale H_4Y sînt: $K_{a_1} = 10^{-2}$; $K_{a_2} = 2,14 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_3} = 7 \cdot 10^{-7}$; $K_{a_4} = 5,9 \cdot 10^{-11}$. Se dau: $\beta_{s(CuY^{2-})} = 6,30 \cdot 10^{18}$; $A_{Cu} = 63,64$.

Rezolvare:

Se pune condiţia: grame $Cu^{2+}_{netitrat} = 10^{-4}/100\ cm^3$; 100 cm^3 fiind volumul probei

$$[Cu^{+2}] = \frac{10^{-4}}{63,54} \cdot 10 = 1,57 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1}$$

$$[CuY^{2-}] = [Cu^{2+}]_0 \cdot \frac{v}{V},$$

unde:

$[Cu^{2+}]_0$ este concentraţia iniţială a ionilor de cupru;

v — volumul iniţial;

V — volumul final.

$$[CuY^{2-}] = \frac{20 \cdot 10^{-2}}{110} = 1,82 \cdot 10^{-3} \text{ şi } [Cu^{2+}] = [Y^{4-}]$$

$$\beta_s = \frac{[CuY^{2-}]}{[Cu^{2+}]\ [Y^{4-}]} = 6,30 \cdot 10^{18}$$

$$\beta_{s(H+)} = \frac{1,82 \cdot 10^{-3}}{(1,57 \cdot 10^{-5})^2} = 7,38 \cdot 10^6$$

$$7,38 \cdot 10^6 = \frac{6,30 \cdot 10^{18}}{\alpha_H}; \quad \alpha_H = \frac{6,30 \cdot 10^{18}}{7,38 \cdot 10^6} = 8,53 \cdot 10^{11}$$

$$\alpha_H = 1 + \frac{[H^+]}{Ka_4} + \frac{[H^+]^2}{Ka_4 Ka_3} + \frac{[H^+]^3}{Ka_4 Ka_3 Ka_2} + \frac{[H^+]^4}{Ka_4 Ka_3 Ka_2 Ka_1}$$

$$8,53 \cdot 10^{11} = 1 + \frac{[H]^+}{5,9 \cdot 10^{-11}} + \frac{[H^+]^2}{5,9 \cdot 10^{-11} \cdot 7.10^{-7}} +$$

$$+ \frac{[H^+]^3}{5,9 \cdot 10^{-11} \cdot 7 \cdot 10^{-7} \cdot 2,14 \cdot 10^{-3}} + \frac{[H^+]^4}{5,9 \cdot 10^{-11} \cdot 7 \cdot 10^{-7} \cdot 2,14 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2}}$$

$$8,53 \cdot 10^{11} = 1 + 1,69 \cdot 10^{10}\ [H^+] + 2,42 \cdot 10^{16}\ [H^+]^2 +$$

$$+ 1,13 \cdot 10^{19}\ [H^+]^3 + 1,13 \cdot 10^{21}\ [H^+]^4.$$

Se neglijează 1.

$$1,69 \cdot 10^{-1}\ [H^+] + 2,42 \cdot 10^5 [H^+]^2 + 1,13 \cdot 10^8\ [H^+]^3 +$$

$$+ 1,13 \cdot 10^{10}\ [H^+]^4 - 8,53 = 0$$

$$P(3,39 \cdot 10^{-3}) \approx 0.$$

$$[H^+] = 3,39 \cdot 10^{-3}; \quad pH = 2,47.$$

16. Se analizează o probă de 0,5132 g bronz ce conține ionul metalic M^{2+}. a) Care este ionul M^{2+}, dacă reacționează cu hidrgenul sulfurat formînd un precipitat alb? b) Să se determine conținutul procentual mediu în ion metalic, știind că proba a fost dizolvată în 250 cm^3 soluție, din care s-au luat 8 probe de cîte 10 cm^3 care s-au titrat cu următoarele volume de soluție complexon III, $2 \cdot 10^{-2}$ m: 9,41; 9,54; 9,39; 9,62; 9,43; 9,45; 9,37; 9,55 cm^3.

Rezolvare:

a) Este ionul de zinc, cu $A_{Zn} = 65{,}38$

b) $v_m = \frac{9{,}41 + 9{,}54 + 9{,}39 + 9{,}62 + 9{,}43 + 9{,}45 + 9{,}37 + 9{,}55}{8} = 9{,}47 \text{ cm}^3$

$$\frac{65{,}38 \cdot 2 \cdot 10^{-2} \cdot 9{,}47}{1\,000} = 0{,}0124 \text{ g } Zn^{2+}$$

$$\frac{0{,}0124 \cdot 100}{0{,}5132} = 2{,}41\% \text{ zinc.}$$

b. Probleme și aplicații propuse

1. O probă de 0,2020 g carbonat de calciu a fost dizolvată în acid clorhidric și diluată la 500 cm^3. a) Se ia o probă de 50 cm^3 și se titrează cu 20 cm^3 dintr-o soluție de complexon III. a) Să se calculeze molaritatea soluției de complexon. b) Ce cantitate de complexon este necesară pentru a prepara un litru soluție?

Se dau: $M_{CaCO_3} = 100$; $M_{Na_2H_2Y \cdot 2H_2O} = 372$

R. a) $1{,}01 \cdot 10^{-2}$ mol·l^{-1}; b) 3,7572 g.

2. Să se calculeze eroarea procentuală ce se face la determinarea ionului de zinc din 100 cm^3 de soluție cu titru = $3{,}27 \cdot 10^{-3}$ g/cm^3 prin titrare cu soluție de complexon III, dacă soluția titrată conține $8{,}5 \cdot 10^{-3}$g amoniac și nu s-a luat în considerare existența amoniacului.

Se dau: $\beta_{s(ZnY^{2-})} = 3{,}16 \cdot 10^{16}$; $\alpha_H = 2{,}82$; constantele parțiale de stabilitate ale complecșilor zincului cu amoniacul sînt: $K_{s_1} = 2{,}34 \cdot 10^2$; $K_{s_2} = 2{,}75 \cdot 10^2$; $K_{s_3} = 3{,}16 \cdot 10^2$; $K_{s_4} = 1{,}41 \cdot 10^2$; $A_{Zn} = 65{,}38$; $M_{NH_3} = 17$.

R. $5{,}54 \cdot 10^{-6}$ %.

3. Se titrează o soluție ce conține ionul Ni^{2+} de concentrație $2 \cdot 10^{-2}$ m cu o soluție de complexon III de aceeași concentrație. Care este pH-ul minim la care se poate realiza titrarea, cu un indicator ce are $pM_{Ind} = 5$? Se dau: $\beta_{s(NiY^{2-})} = 4{,}17 \cdot 10^{18}$; $K_{s(HY^{3-})} = 1{,}82 \cdot 10^{10}$; $K_{s(H_2Y^{2-})} = 1{,}45 \cdot 10^6$; $K_{s(H_3Y^-)} = 4{,}68 \cdot 10^2$; $K_{s(H_4Y)} = 10^2$.

R. 4,00.

4. Se titrează 50 cm^3 dintr-o soluție 10^{-1} m în ioni de Ca^{2+}, la pH = 12, cu o soluție de complexon III 10^{-1} m. Să se calculeze valorile pCa cînd s-au adăugat următoarele volume de titrant: 0,00; 20,00; 49,90; 50,00; 50,10; 60,00 cm^3. Se dau:

$$\beta_{s(CaY^{2-})} = 5 \cdot 10^{10}; \ \alpha_H = 1.$$

R. 1,00; 1,22; 4,00; 6,00; 8,00; 9,96.

5. O probă de 20 cm^3 dintr-o soluție ce conține ioni de magneziu se titrează cu o soluție de complexon III 10^{-2} m, consumîndu-se 45 cm^3. a) Cîte grame ioni de magneziu a conținut proba? b) Ce molaritate a avut soluția analizată? Se dă: $A_{Mg} = 24,32$.

R. a) 0,0110 g; b) $2,25 \cdot 10^{-2}$ m.

3. ANALIZA GRAVIMETRICĂ

Gravimetria cuprinde metodele de analiză cantitativă care pentru determinarea unuia sau mai multor constituenți dintr-o probă, utilizează separarea lor (cu un reactiv specific) sub formă de *compuși greu solubili* (precipitate). Precipitatul se prelucrează în așa fel încît să fie adus la o formă stabilă, de compoziție bine definită și masă constantă. Se determină prin cîntărire masa precipitatului și din relația stoechiometrică ce există între masa produsului obținut și masa componentului analizat se determină conținutul acestuia din urmă.

Separarea componenților într-o determinare gravimetrică trebuie să îndeplinească mai multe condiții.

Procesul de separare să fie suficient de complet încît cantitatea de constituent analizat rămasă în soluție să fie mai mică sau cel mult egală cu sensibilitatea balanței.

Substanța cîntărită să posede o compoziție bine definită și să fie pură.

Metoda care folosește electroliza pentru separarea componenților analizați se numește *electrogravimetrie*; iar cînd se realizează o separare magnetică, metoda poartă numele de *magnetogravimetrie.*

Analiza gravimetrică presupune o succesiune de operații dintre care mai importante sînt următoarele: 1) pregătirea substanței pentru analiză și luarea probei; 2) aducerea probelor în soluție; 3) precipitarea; 4) filtrarea și spălarea precipitatelor; 5) uscarea și calcinarea precipitatelor 6) cîntărirea; 7) calcularea și parezentarea rezultatelor.

3.1. PREGĂTIREA SUBSTANȚELOR PENTRU ANALIZĂ ȘI LUAREA PROBELOR

Analizele se execută cu cantități de substanță mai mici sau mai mari, numite probe, separate în acest scop din masa de material analizat.

Prepararea probelor se face în mod diferențiat în funcție de natura lor și de scopul urmărit în analiză.

Pentru efectuarea unei analize în scop științific, se cere ca substanța analizată să fie pură și omogenă. Analiza tehnică urmărește obținerea unei probe care să reprezinte cît se poate de exact compoziția medie a masei de material analizat.

În primul caz, prepararea substanțelor pentru analiză constă în îndepărtarea impurităților prin diverse mijloace, iar în al doilea caz se procedează la analiza materialului în starea existentă, fără vreo altă modificare anterioară.

Precizia analizelor tehnice depinde în mare măsură de modul de colectare și de mărimea probelor. Dacă materialele analizate sînt gaze, soluții sau substanțe solide omogene, de granulație mică, luarea probei nu prezintă dificultăți. Condiția care se pune este ca mărimea probei să conțină o cantitate suficientă din componentul ce urmează să fie determinat.

Luarea probelor din materialele neomogene se face în așa fel încît conținutul lor să corespundă conținutului mediu al materialului și în acest caz se pune problema luării de probe medii.

Prelucrarea acestor materiale presupune, în primul rînd, omogenizarea lor și reducerea dimensiunilor particulelor ce le alcătuiesc.

Colectarea unei probe de ordinul fracțiunilor de gram din asemenea materiale depinde de mai mulți factori. Se dau diferite relații pentru calcularea cantității minime de probă, din care reținem două:

1) $$q \geqslant \frac{100}{e_r} \cdot \frac{b}{p} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \cdot \rho, \qquad (1)$$

în care:

q este cantitatea minimă de material, în g;
e_r — eroarea relativă procentuală admisă în analiză;
b — conținutul procentual în component ce se determină dintr-o granulă;
p — conținut procentual în granule ce conțin componentul analizat, raportat la numărul total de granule;
π — constanta 3,14;
d — diametrul granulelor, în cm;
ρ — masa specifică a granulelor, în g/cm^3.

2) $$q \geqslant kd^a \qquad (2)$$

în care:

q este cantitatea de probă, în kg;
d — diametrul granulelor, în mm;
k și a — coeficienți empirici ce depind de caracteristicile materialului;
$k = 0{,}06$ și $a = 1{,}80$ pentru materiale cu omogenitate și grad de sfărîmare mari;

$k = 0{,}10$ și $a = 2{,}00$ pentru materiale cu grad de omogenizare și grad de sfărîmare medii;
$k = 0{,}18$ și $a = 2{,}25$ pentru materiale neomogene.

Mărimea probei de analiză mai depinde de: compoziția materialului analizat și în special de conținutul procentual al constituentului ce se determină, apoi de compoziția și structura precipitatului obținut. Cantitatea de precipitat obținută trebuie să permită o filtrare rapidă și o eliminare cît mai completă a impurităților prin spălare.

Cînd se lucrează cu precipitate crisaline, mărimea probei de analiză poate fi cu mult mai mare decît în cazul precipitatelor amorfe. Pe o rondelă de hîrtie de filtru cu diametrul de 7 cm se filtrează ușor o cantitate corespunzătoare la 0,5000 g precipitat cristalin, iar pentru precipitatele amorfe aceasta se reduce la 0,1000 g formă cîntărită.

a. Probleme și aplicații rezolvate

1. Să se calculeze mărimea probei de sulfat de magneziu cristalizat, chimic pur, utilizată la determinarea ionului sulfat sub formă de sulfat de bariu. Se dau: $M_{(MgSO_4 7H_2O)} = 246{,}37$; $M_{BaSO_4} = 233{,}40$.

Rezolvare:

Precipitatul de sulfat de bariu este cristalin și pentru filtrare, spălare și calcinare în condiții optime, masa formei cîntărite ($BaSO_4$) se ia 0,5000 g.

$$\frac{246{,}37 \cdot 0{,}5000}{233{,}40} = 0{,}5278 \text{ g } MgSO_4 \cdot 7H_2O.$$

2. Ce cantitate de aliaj care conține 20,50% aluminiu se ia la analiză, dacă aluminiul se determină gravimetric prin cîntărirea oxidului de aluminiu. Se dau: $A_{Al} = 27$; $M_{Al_2O_3} = 102$.

Rezolvare:

Se notează masa probei prin x

$$\frac{20{,}50 \cdot x}{100} \text{ g Al}$$

$$\frac{102 \cdot 20{,}50x}{2 \cdot 27 \cdot 100} = 0{,}1000; \quad x = \frac{2 \cdot 27 \cdot 100 \cdot 0{,}1000}{102 \cdot 20{,}50} = 0{,}2582 \text{ g aliaj.}$$

3. Ce cantitate de substanță, care conține 52,00% clorură de fer (III) și 48,00% sare Mohr, trebuie să se ia pentru a se determina ferul prin precipitare ca hidroxid de fer (III) și apoi calcinare la oxid de fer (III)?

Se dau: $M_{FeCl_3 \cdot 6H_2O} = 270{,}211$; $M_{(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O} = 391{,}84$; $M_{Fe_2O_3} = 159{,}68$.

Rezolvare:

Precipitatul de hidroxid de fer (III) este amorf și deci masa formei cîntărite (Fe_2O_3) se ia 0,1000 g; mărimea probei se notează prin x

$\frac{52x}{100}$ g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ și $\frac{48x}{100}$ g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

$$\frac{159,68 \cdot 52 \cdot x}{2 \cdot 270,211 \cdot 100} + \frac{159,68 \cdot 48 \cdot x}{2 \cdot 391,84 \cdot 100} = 0,1000$$

$$0,2514\ x = 0,1000$$

$$x = 0,3977 \text{ g}.$$

4. 0,5230 g alamă ce conține 2,50% componenți nedeterminabili a fost analizată gravimetric obținîndu-se 0,6810 g pirofosfat de zinc. Care este conținutul procentual al alamei.

Se dau: $A_{Zn} = 65,37$; $M_{Zn_2P_2O_7} = 304,70$.

Rezolvare:

Alama conține zinc și cupru, plus 2,50% componenți ce nu se determină.

$$\frac{2 \cdot 65,37 \cdot 0,6810}{304,70} = 0,2922 \text{ g zinc}$$

$$\frac{0,2922 \cdot 100}{0,5230} = 55,87\% \text{ zinc}$$

$$100 - (55,87 + 2,50) = 41,63\% \text{ cupru}.$$

5. Să se calculeze cantitatea de țipirig, ce conține 85,00% clorură de amoniu, ce poate fi luată în analiză pentru determinarea ionului de clor sub formă de clorură de argint, dacă se admite că masa clorurii de argint obținută trebuie să fie 0,2500 g.

$A_{Cl} = 35,457$; $M_{AgCl} = 143,327$; $M_{NH_4Cl} = 53,457$.

Rezolvare:

$$\frac{0,2500 \cdot 35,457}{143,327} = 0,0618 \text{ g } Cl^-$$

$$\frac{53,457 \cdot 0,0618}{35,457} = 0,0932 \text{ g } NH_4Cl$$

$$\frac{0,0932 \cdot 100}{85} = 0,1096 \text{ g țipirig}.$$

6. Care trebuie să fie diametrul granulelor unui material cu omogenitate și grad de sfărîmare medii, încît să permită luarea unei probe de 0,5000 g?

Rezolvare:

$q \geqslant k \cdot d^a$, unde: $k = 0{,}10$; $d \leqslant \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-1}}} = 7{,}07 \cdot 10^{-2}$ mm

$a = 2{,}00$;

$q = 0{,}5000$ g.

7. Se ia o probă ce conține numai sulfat de calciu și sulfat de plumb în care raportul cantităților calciu/plumb este 4. Să se calculeze procentele de sulfat de calciu și de sulfat de plumb din probă. Se dau: $A_{Ca} = 40$; $A_{Pb} = 207{,}2$; $M_{CaSO_4} = 136$; $M_{PbSO_4} = 303{,}20$.

Rezolvare:

Se notează prin x = cantitatea de sulfat de calciu;
Se notează prin y = cantitatea de sulfat de plumb.

$\frac{40x}{136}$ g Ca

$\frac{207{,}20y}{303{,}20}$ g Pb

$$\frac{40x}{136} \Big/ \frac{207{,}20y}{303{,}20} = 4$$

$x = 9{,}29y$; $\frac{100}{10{,}29} = 9{,}72\%$ $PbSO_4$; $9{,}72 \cdot 9{,}29 = 90{,}28\%$ $CaSO_4$.

8. Care va fi mărimea probei de material ce conține 15,20% granule constituent cu masa specifică $\rho = 1{,}20$ g/cm³, iar diametrul granulelor de $5 \cdot 10^{-3}$ cm, dacă se admite o eroare procentuală de 1,00%.

Rezolvare:

Considerînd că există granule separate de constituient și steril, relația după care se determină mărimea probei (q) este:

$$q \geqslant \frac{100}{c_r} \cdot \frac{100}{p} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \cdot \rho$$

$$q \geqslant \frac{100}{1} \cdot \frac{100}{15{,}20} \cdot \frac{3{,}14}{6} \cdot (5 \cdot 10^{-3})^3 \cdot 1{,}20 = 5{,}16 \cdot 10^{-5} \text{ g.}$$

9. Să se calculeze eroarea procentuală la determinarea staniului dintr-un aliaj cu un conținut în staniu de 40,50%, cînd se ia o probă de 0,1500 g. Diametrul granulelor este $2 \cdot 10^{-2}$ cm și $\rho = 1{,}65$ g/cm³.

Rezolvare:

Se consideră că toate granulele de aliaj au conținutul în staniu de procentajul dat în problemă.

$$q \geqslant \frac{100}{e_r} \cdot \frac{b}{p} \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d^3 \cdot \rho$$

$q = 0{,}1500$ g; $b = 40{,}50\%$; $p = 100$; $d = 2 \cdot 10^{-2}$ cm;
$\rho = 1{,}65$ g/cm^3

$$e_r = \frac{100 \cdot 40{,}50 \cdot 3{,}14 \cdot 8 \cdot 10^{-6}\ 1{,}65}{0{,}1500 \cdot 100 \cdot 6} = 1{,}87 \cdot 10^{-3}\ \%.$$

10. Materialul analizat conține granule de constituent și granule de steril. Procentul granulelor de constituent este 10%. Eroarea procentuală admisă este 1%, cantitatea de material luată în analiză este 0,2000 g iar diametrul granulelor $5 \cdot 10^{-2}$ cm. Care este masa specifică a materialului?

Rezolvare:

$$\rho = \frac{q \cdot e_r \cdot p \cdot 6}{100 \cdot b \cdot \pi \cdot d^3} = \frac{0{,}2000 \cdot 10 \cdot 6}{100 \cdot 100 \cdot 3{,}14 \cdot 125 \cdot 10^{-6}} = 3{,}06\ \text{g/cm}^3.$$

b. **Probleme și aplicații propuse**

1. Ce cantitate de aliaj se ia la analiza staniului, știind că de două ori cantitatea de bioxid de staniu obținută reprezintă 1/100 din procentul de staniu din probă?
Se dau: $A_{Sn} = 118{,}69$; $M_{SnO_2} = 150{,}69$

R. 0,3938 g.

2. Cîți cm^3 dintr-o soluție de clorură de bariu $2 \cdot 10^{-1}$ m se iau pentru analiza ionului de bariu sub formă de sulfat de bariu, dacă sensibilitatea balanței cu care se cîntărește este $2 \cdot 10^{-4}$ g și precizia determinării este de 0,30%? Se dau: $M_{BaSO_4} = 233{,}34$; $M_{BaCl_2 \cdot 2H_2O} = 244{,}25$.

R. 4,29 cm^3.

3. Care este cantitatea minimă dintr-un material cu omogenitate și cu grad de sfărîmare mare ce se poate lua în analiză, cunoscînd că $d = 10^{-3}$ mm? Se dau: $k = 0{,}06$; $a = 1{,}80$

R. $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ g.

4. Care este mărimea probei luată pentru analiza ferului dacă procentul de fer este egal cu 50 x (x = grame probă), iar fractorul gravimetric 2 Fe/Fe_2O_3 este de 50 ori mai mic decît procentul de fer. Se dau: $A_{Fe} = 55{,}85$; $M_{Fe_2O_3} = 159{,}70$.

R. 0,6994 g.

5. Se analizează o probă de oțel cu un conținut în titan de 1,25%. Cantitatea de bioxid de titan obținută este de 0,0105 g. Care este mărimea probei? Se dau: $A_{Ti} = 47,90$; $M_{TiO_2} = 79,90$.

R. 0,5036 g.

3.2. ADUCEREA PROBELOR ÎN SOLUȚIE

Efectuarea unei analize se poate realiza pe probe solide, lichide sau în stare gazoasă, utilizînd procedee adecvate. Cea mai mare parte dintre metodele de analiză necesită aducerea în soluție a probelor, prin dizolvarea lor în diverși solvenți. Cazurile frecvent întîlnite presupun dizolvarea substanțelor solide în solvenți, substanțe lichide.

Dizolvarea substanțelor este un proces ce depinde în primul rînd de proprietățile chimice și fizice ale materialului ce urmează să fie dizolvat și în al doilea rînd de natura dizolvantului și de condițiile de lucru (temperatură, presiune, timp de contact).

În determinările cantitative se cere ca procedeul de aducere în soluție a probelor să nu includă pierderi de material analizat și să nu introducă noi specii chimice jenante, greu de îndepărtat.

Trecerea în soluție a probelor se face cu diverse substanțe (în stare lichidă sau solidă) numite dizolvanți (solvenți) ce se aleg în funcție de compoziția și de structura materialelor dizolvate, avînd grijă ca excesul de substanță dizolvantă să nu împiedice mersul ulterior al analizei.

În practica analitică, cuvîntul greu solubil se referă numai la insolubilitatea în apă. Utilizînd diverși agenți de dizolvare (acizi, baze, complexanți, topituri), aproape toate substanțele pot fi aduse în soluție.

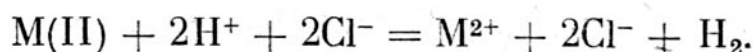
În mod obișnuit se numește *dizolvare* operația prin care un material (element, substanța compusă, aliaj, minereu ș.a.) este solubilizat cu ajutorul unui dizolvant sau amestecuri de solvenți lichizi, la temperatura obișnuită sau la temperatura de fierbere a soluției.

Prin *dezagregare* se înțelege, în mod curent, aducerea în soluție a diverselor materiale greu solubile prin topire cu diverși fondanți la temperatură ridicată, avînd loc în aceste condiții procese chimice mai profunde care transformă materialul respectiv într-un produs ușor solubil.

Dizolvarea substanțelor greu solubile în apă se poate realiza cu acizi, cu baze, cu agenți de complexare ș.a.

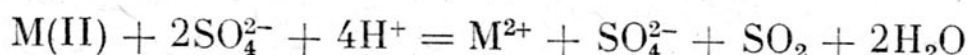
În general, se dizolvă în acizi metalele și aliajele lor, sărurile acizilor slabi, hidroxizii, oxizii ș.a.

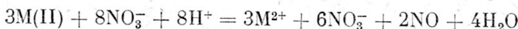
Metalele cu potențiale de ionizare negative pot fi oxidate ușor, chiar de către ionii H^+; aceste metale și aliajele lor se dizolvă în acizi neoxidanți (acid clorhidric, acid sulfuric diluat)

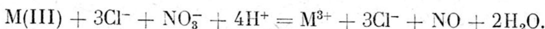


$$M(II) + 2H^+ + 2Cl^- = M^{2+} + 2Cl^- + H_2.$$

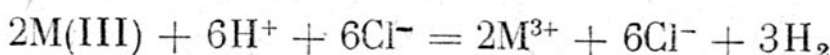
Metalele cu potențiale de oxidare pozitive se dizolvă în acizi cu caracter oxidant (ac. sulfuric concentrat, ac. azotic, ac. percloric, amestecuri de acizi ș.a.).


$$M(II) + 2SO_4^{2-} + 4H^+ = M^{2+} + SO_4^{2-} + SO_2 + 2H_2O$$


$$3M(II) + 8NO_3^- + 8H^+ = 3M^{2+} + 6NO_3^- + 2NO + 4H_2O$$


$$M(III) + 3Cl^- + NO_3^- + 4H^+ = M^{3+} + 3Cl^- + NO + 2H_2O.$$

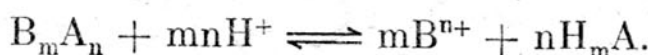
Metalele ale căror hidroxizi au caracter amfoter și aliajele acestor metale se dizolvă atît în acizi cît și în hidroiizi alcalini. Se dau ca exemple: zincul, aluminiul, staniul, germaniul.


$$2M(III) + 6H^+ + 6Cl^- = 2M^{3+} + 6Cl^- + 3H_2$$


$$2M(III) + 6Na^+ + 6HO^- + 6H_2O = 6Na^+ + 2M(OH)_6^{3-} + 3H_2.$$

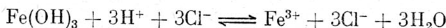
Dizolvarea în soluții alcaline permite și separarea acestor metale de celelalte care nu se dizolvă.

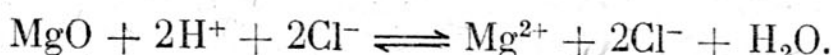
Sărurile acizilor slabi se dizolvă de oibcei în acizi tari, conform echilibrului:


$$B_mA_n + mnH^+ \rightleftharpoons mB^{n+} + nH_mA.$$

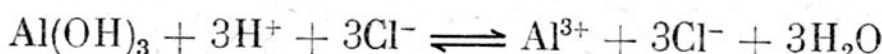
Solubilitatea acestor săruri depinde de pH-ul soluției, de gradul de disociere al acizilor slabi, exprimat prin constantele de aciditate, precum și de produsul de solubilitate al substanței ce se dizolvă.

Hidroxizii și unii oxizi se pot dizolva cu ajutorul acizilor

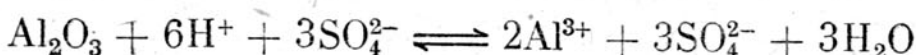

$$Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3Cl^- \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3Cl^- + 3H_2O$$

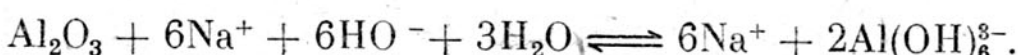

$$MgO + 2H^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2Cl^- + H_2O.$$

Hidroxizii și oxizii amfoteri se pot dizolva atît în mediu acid cît și în mediu bazic.

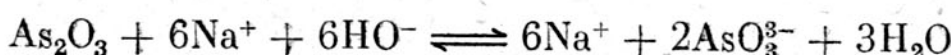

$$Al(OH)_3 + 3H^+ + 3Cl^- \rightleftharpoons Al^{3+} + 3Cl^- + 3H_2O$$

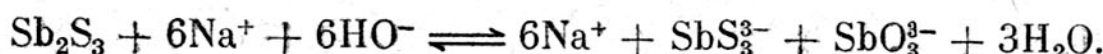

$$Al(OH)_3 + 3Na^+ + 3HO^- \rightleftharpoons 3Na^+ + Al(OH)_6^{3-}$$


$$Al_2O_3 + 6H^+ + 3SO_4^{2-} \rightleftharpoons 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-} + 3H_2O$$

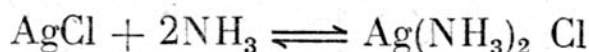

$$Al_2O_3 + 6Na^+ + 6HO^- + 3H_2O \rightleftharpoons 6Na^+ + 2Al(OH)_6^{3-}.$$

În mediu alcalin se dizolvă o serie de oxizi și de sulfuri cu caracter acid ca: oxidul de arsen, oxidul de stibiu, sulfurile de arsen, de stibiu, de staniu ș.a.

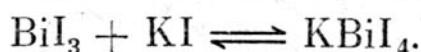

$$As_2O_3 + 6Na^+ + 6HO^- \rightleftharpoons 6Na^+ + 2AsO_3^{3-} + 3H_2O$$


$$Sb_2S_3 + 6Na^+ + 6HO^- \rightleftharpoons 6Na^+ + SbS_3^{3-} + SbO_3^{3-} + 3H_2O.$$

Agenții de complexare pot dizolva substanțele greu solubile prin formare de complecși stabili solubili. De exemplu, dizolvarea clorurii de argint în amoniac, a iodurii de mercur și a iodurii de bismut în iodură de potasiu ș.a.



$$AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2\,Cl$$



$$BiI_3 + KI \rightleftharpoons KBiI_4.$$

Substanțele care nu sînt solubile în apă, acizi sau alcalii se aduc în soluție prin topire cu ajutorul fondanților, la temperatură ridicată.

Fondanții sînt substanțe solide care prin amestecare intimă cu proba și încălzire pînă la topire, realizează mijloace mai energice de atacare, favorizînd trecerea în soluție a probelor.

Fondanții pot avea: 1) caracter bazic (carbonații de sodiu și de potasiu, oxizii de sodiu și de potasiu, hidroxizii de sodiu și de potasiu, peroxizii alcalini și alcalino-pămîntoși, boraxul ș.a.); 2) caracter acid (acidul oxalic, sulfatul acid de potasiu, pirosulfatul de potasiu, trioxidul de bor ș.a.); 3) caracter oxidant (peroxizii de sodiu și de potasiu, azotatul de potasiu, cloratul de potasiu ș.a.); 4) caracter reducător (cărbunele, sulful, cianura de potasiu, oxicianatul de potasiu ș.a.); 5) caracter sulfurant (sulfurile, polisulfurile, amestec de sulf și carbonat de sodiu ș.a.).

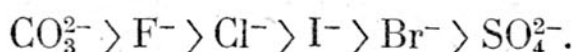
Dezagregarea alcalină. Conform teoriei lui *Lewis*, topiturile fondanților pot fi considerate sisteme acido-bazice fără protoni. În asemenea sisteme anhidre, acizii sînt acei ioni și acele molecule care acceptă perechi electronice (acceptori) iar baze, acele substanțe care pot ceda perechi electronice (donori).

Prin cedare de electroni (de către bază) și acceptare de electroni (de către acid) se stabilește o legătură covalent coordinativă (dativă).

La temperatură ridicată, direcția legăturii este astfel deformată încît perechea de electroni aparține în aceeași măsură ambelor nuclee și legătura coordinativă se transformă în legătură covalentă puternică.

Conform cu această teorie, cationii sînt acizi, iar anionii sînt baze. În ordinea tăriei acidității, cationii metalelor alcaline sînt acizi slabi, urmați de cationii metalelor alcalino-pămîntoase și în continuare cationii metalelor grele sînt acizi puternici.

După bazicitatea lor, anionii uzuali formează următorul șir:

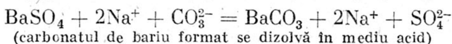


$$CO_3^{2-} > F^- > Cl^- > I^- > Br^- > SO_4^{2-}.$$

Prin topire cu un fondant alcalin, de exemplu carbonatul de sodiu, un cation acid puternic dintr-o substanță greu solubilă va forma un oxocomplex solubil, ca de exemplu:

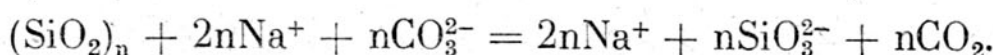


$$Al_2O_3 + 2Na^+ + CO_3^{2-} = 2Na^+ + 2AlO_2^- + CO_2$$



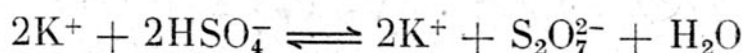
$$BaSO_4 + 2Na^+ + CO_3^{2-} = BaCO_3 + 2Na^+ + SO_4^{2-}$$

(carbonatul de bariu format se dizolvă în mediu acid)

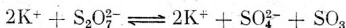


$$(SiO_2)_n + 2nNa^+ + nCO_3^{2-} = 2nNa^+ + nSiO_3^{2-} + nCO_2.$$

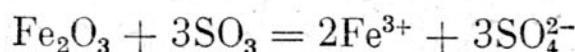
Dezagregarea acidă. Cu fondanţi acizi se dezagregă în special oxizii greu solubili (oxizii: de fer, de aluminiu, de crom, de titan ş.a.)



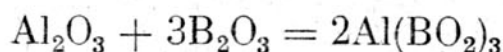
$$2K^+ + 2HSO_4^- \rightleftharpoons 2K^+ + S_2O_7^{2-} + H_2O$$



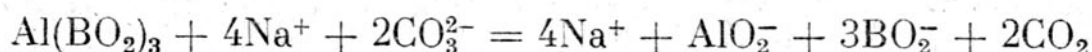
$$2K^+ + S_2O_7^{2-} \rightleftharpoons 2K^+ + SO_4^{2-} + SO_3$$



$$Fe_2O_3 + 3SO_3 = 2Fe^{3+} + 3SO_4^{2-}$$



$$Al_2O_3 + 3B_2O_3 = 2Al(BO_2)_3$$



$$Al(BO_2)_3 + 4Na^+ + 2CO_3^{2-} = 4Na^+ + AlO_2^- + 3BO_2^- + 2CO_2$$

Sisteme acido-bazice ce conţin protoni, la temperaturi înalte. Din această grupă de dezagreganţi fac parte acidul sulfuric concentrat şi sărurile de amoniu. Acţiunea dezagregantă a acidului sulfuric concentrat, la temperatură ridicată, se datorează activităţii protonului anhidru care reţine O^{2-}, eliberînd trioxid de sulf:

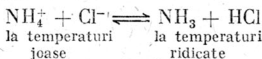


$$2H^+ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons H_2O + SO_3$$



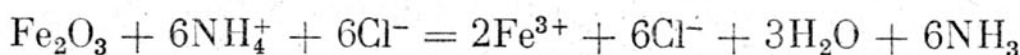
$$TiO_2 + 2SO_3 = Ti^{4+} + 2SO_4^{2-}.$$

Comportarea sărurilor de amoniu la temperatură ridicată este diferită de cea de la temperatură joasă; la încălzire creşte bazicitatea anionului clor, care va primi un proton, obţinîndu-se amoniac şi acid clorhidric:



$$NH_4^+ + Cl^- \rightleftharpoons NH_3 + HCl$$

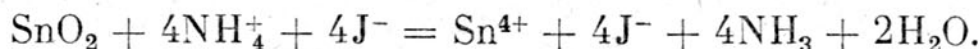
la temperaturi joase — la temperaturi ridicate



$$Fe_2O_3 + 6NH_4^+ + 6Cl^- = 2Fe^{3+} + 6Cl^- + 3H_2O + 6NH_3$$

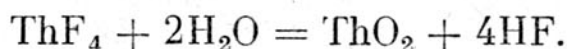


$$SiO_2 + 6NH_4^+ + 6F^- = 2NH_4^+ + SiF_6^{2-} + 4NH_3 + 2H_2O$$



$$SnO_2 + 4NH_4^+ + 4J^- = Sn^{4+} + 4J^- + 4NH_3 + 2H_2O.$$

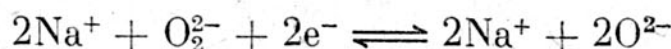
Pirohidroliza. Descompunerea fluorurilor de magneziu, de aluminiu, de toriu, de uraniu şi ale metalelor din grupa pămînturilor rare se poate realiza prin încălzire acestora la 900— 1 000°C, cu vapori de apă.



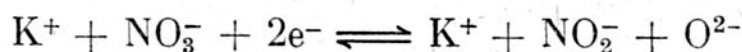
$$ThF_4 + 2H_2O = ThO_2 + 4HF.$$

Această metodă se poate aplica şi pentru descompunerea clorurilor şi a bromurilor.

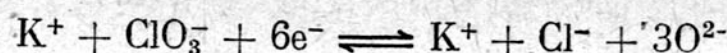
Topiturile oxido-reducătoare servesc la aducerea în soluţie a oxizilor şi sulfurilor greu solubile. Se dau mai jos reacţiile redox pentru diverşi fondanţi:

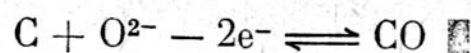


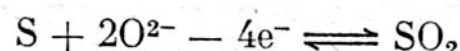
$$2Na^+ + O_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2Na^+ + 2O^{2-}$$

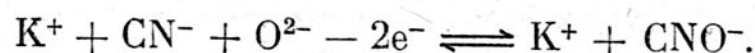


$$K^+ + NO_3^- + 2e^- \rightleftharpoons K^+ + NO_2^- + O^{2-}$$


$$K^+ + ClO_3^- + 6e^- \rightleftharpoons K^+ + Cl^- + 3O^{2-}$$

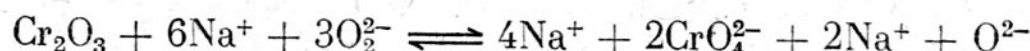

$$C + O^{2-} - 2e^- \rightleftharpoons CO$$

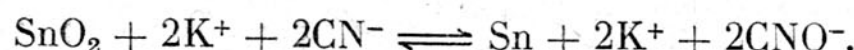

$$S + 2O^{2-} - 4e^- \rightleftharpoons SO_2$$


$$K^+ + CN^- + O^{2-} - 2e^- \rightleftharpoons K^+ + CNO^-.$$

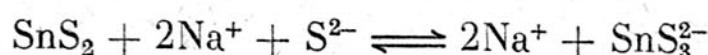
Dezagregarea oxidantă se realizează în topitură alcalină pentru neutralizarea acizilor ce iau naştere.

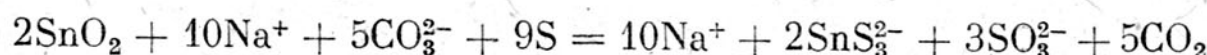
Exemple de dezagregare redox:

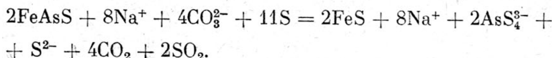

$$Cr_2O_3 + 6Na^+ + 3O_2^{2-} \rightleftharpoons 4Na^+ + 2CrO_4^{2-} + 2Na^+ + O^{2-}$$


$$SnO_2 + 2K^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Sn + 2K^+ + 2CNO^-.$$

Dezagregare sulfurantă. Compuşii greu solubili de staniu, de arsen, de stibiu, de molibden, de wolfram, de vanadiu pot fi trecuţi în soluţie prin topire cu polisulfuri alcaline, formînd sulfosăruri solubile.


$$SnS_2 + 2Na^+ + S^{2-} \rightleftharpoons 2Na^+ + SnS_3^{2-}$$


$$2SnO_2 + 10Na^+ + 5CO_3^{2-} + 9S = 10Na^+ + 2SnS_3^{2-} + 3SO_3^{2-} + 5CO_2$$


$$2FeAsS + 8Na^+ + 4CO_3^{2-} + 11S = 2FeS + 8Na^+ + 2AsS_4^{3-} +$$
$$+ S^{2-} + 4CO_2 + 2SO_2.$$

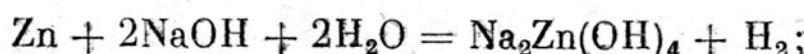
a. Probleme şi aplicaţii rezolvate

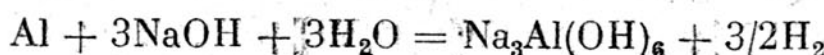
1. O probă de 0,6500 g dintr-un aliaj ce conţine 40% zinc şi 60% aluminiu a fost dizolvată prin tratare cu o soluţie de hidroxid de sodiu 20 n. Cîţi cm³ din această soluţie sînt necesari, admiţînd un exces de dizolvant de 100%?

Se dau: $A_{Zn} = 65,37$, $A_{Al} = 27$; $M_{NaOH} = 40$.

Rezolvare:

$$\frac{0,6500 \cdot 40}{100} = 0,2600 \text{ g Zn}; \quad \frac{0,6500 \cdot 60}{100} = 0,3900 \text{ g Al}$$


$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2Zn(OH)_4 + H_2;$$


$$Al + 3NaOH + 3H_2O = Na_3Al(OH)_6 + 3/2H_2$$

$$\frac{0,2600 \cdot 80}{65,37} = 0,3182 \text{ g NaOH}; \quad \frac{0,3900 \cdot 120}{27} = 1,7333 \text{ g NaOH}$$

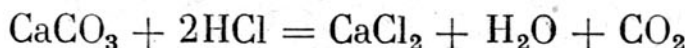
$$0,3182 + 1,7333 = 2,0515 \text{ g NaOH}; \ 2,0515 + 2,0515 = 4,1030 \text{ g NaOH}$$

$$\frac{4,1030 \cdot 1000}{20 \cdot 40} = 5,13 \text{ cm}^3 \text{ soluţie NaOH.}$$

2. Un litru dintr-o soluție conține 546,8550 g de acid clorhidric. Cîți cm^3 din această soluție sînt necesari pentru a dizolva 0,6250 g de carbonat de calciu ce conține 25% impurități insolubile? Se dau: $M_{CaCO_3} = 100$; $M_{HCl} = 36{,}457$.

Rezolvare:

$$\frac{0{,}6250 \cdot 75}{100} = 0{,}4688 \text{ g } CaCO_3$$



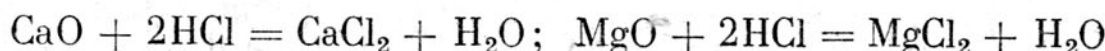
$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

$$\frac{0{,}4688 \cdot 2 \cdot 36{,}457}{100} \text{ g HCl}; \quad \frac{0{,}4688 \cdot 2 \cdot 36{,}457 \cdot 1\,000}{546{,}855 \cdot 100} = 0{,}63 \text{ cm}^3 \text{ din soluția de HCl.}$$

3. Cîți cm^3 dintr-o soluție de acid clorhidric 20% ($\rho = 1{,}10$ g/cm^3 sînt necesari pentru a dizolva 1,2000 g dintr-un amestec format din 70% oxid de calciu și 30% oxid de magneziu, dacă s-a adăugat un exces de acid de 10%. Se dau: $M_{CaO} = 56$; $M_{MgO} = 40{,}31$.

Rezolvare:

$$\frac{1{,}2000 \cdot 70}{100} = 0{,}8400 \text{ g CaO}; \quad \frac{1{,}2000 \cdot 30}{100} = 0{,}3600 \text{ g MgO}$$



$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O; \quad MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$$

$$\frac{0{,}8400 \cdot 36{,}457 \cdot 2}{56} = 1{,}0937 \text{ g HCl}; \quad \frac{0{,}3600 \cdot 36{,}457 \cdot 2}{40{,}31} = 0{,}6512 \text{ g HCl}$$

$$1{,}0937 + 0{,}6512 = 1{,}7449 \text{ g HCl.}$$

$$\frac{1{,}7449 \cdot 10}{100} = 0{,}1745; \quad 1{,}7449 + 0{,}1745 = 1{,}9194 \text{ g HCl}$$

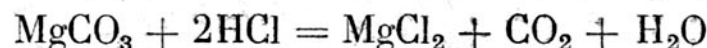
$$\frac{1{,}9194 \cdot 100}{1{,}10 \cdot 20} = 8{,}73 \text{ cm}^3 \text{ soluție de HCl.}$$

4. Un dolomit analizat conține numai carbonat de calciu și carbonat de magneziu. Care este conținutul procentual în cei doi componenți, dacă pentru dizolvarea unei probe de 1,5050 g s-au folosit 2,80 cm^3 de acid clorhidric 36,457% ($\rho = 1{,}18$ g/cm^3)? Se dau: $M_{CaCO_3} = 100$; $M_{MgCO_3} = 84{,}32$; $M_{HCl} = 36{,}457$.

Rezolvare:



$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O;$$



$$MgCO_3 + 2HCl = MgCl_2 + CO_2 + H_2O$$

grame $CaCO_3 = x$; grame $MgCO_3 = 1{,}5050 - x$

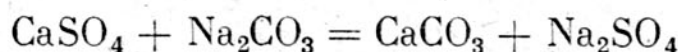
$$\frac{x \cdot 2 \cdot 36{,}457}{100} + \frac{(1{,}5050 - x) \cdot 2 \cdot 36{,}457}{84{,}32} = \frac{2{,}80 \cdot 36{,}457 \cdot 1{,}18}{100}$$

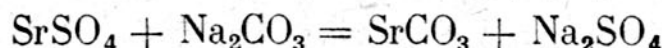
$x = 0{,}7098$ g $CaCO_3$; $\frac{70{,}98}{1{,}5050} = 47{,}16\%$ $CaCO_3$

$1{,}5050 - 0{,}7098 = 0{,}7952$ g $MgCO_3$; $\frac{79{,}52}{1{,}5050} = 52{,}88\%$ $MgCO_3$.

5. O probă conține sulfat de calciu și sulfat de stronțiu în raportul cantităților sulfat de calciu / sulfat de stronțiu egal cu 3. Să se scrie reacțiile de dezagregare a probei și să se calculeze raportul cantităților de carbonat de calciu și de carbonat de stronțiu formate în urma dezagregării. Se dau: $M_{CaSO_4} = 136$; $M_{CaCO_3} = 100$; $M_{SrSO_4} = 183{,}60$; $M_{SrCO_3} = 147{,}60$.

Rezolvare:


$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$


$SrSO_4 + Na_2CO_3 = SrCO_3 + Na_2SO_4$

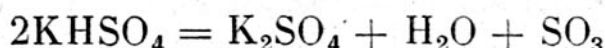
Se notează: x = cantitatea de $CaCO_3$

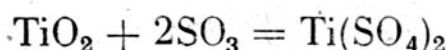
y = cantitatea de $SrCO_3$

$$\frac{136x}{100} : \frac{186{,}60y}{147{,}60} = 3; \quad \frac{x}{y} = 2{,}78.$$

6. Să se scrie reacțiile de dezagregare ale bioxidului de titan, utilizînd în acest scop sulfat acid de potasiu. Să se calculeze cîte grame dezagregant sînt necesare pentru a trece în soluție 0,02397 g bioxid de titan dacă se utilizează un exces de sulfat acid de potasiu de cinci ori mai mare. Se dau: $M_{TiO_2} = 79{,}90$; $M_{KHSO_4} = 136$.

Rezolvare:

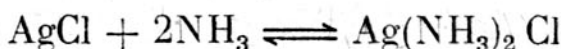

$2KHSO_4 = K_2SO_4 + H_2O + SO_3$


$TiO_2 + 2SO_3 = Ti(SO_4)_2$

$$\frac{4 \cdot 136 \cdot 0{,}02397 \cdot 5}{79{,}90} = 0{,}8160 \text{ g } KHSO_4.$$

7. Cîte grame de clorură de argint care conține 10% impurități insolubile se dizolvă în 10 cm³ dintr-o soluție de amoniac 2 m? Se dau: $M_{AgCl} = 143{,}32$; $M_{NH_3} = 17$.

Rezolvare:


$AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2Cl$

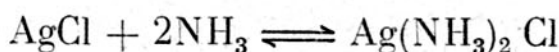
$$\frac{2 \cdot 17 \cdot 10}{1\,000} = 0{,}3400 \text{ g } NH_3$$

$$\frac{143{,}32 \cdot 0{,}34}{34} = 1{,}4332 \text{ g AgCl}.$$

8. O probă de 0,5000 g ce conține un amestec de clorură de argint și de bromură de argint în raportul g Br^-/g Cl^- = 3. Cîți cm^3 dintr-o soluție de amoniac 1 m sînt necesari pentru a dizolva această probă, dacă s-a adăugat un exces de 50%?

Se dau: $A_{Ag} = 107{,}86$; $A_{Cl} = 35{,}457$; $A_{Br} = 79{,}90$; $M_{NH} = 17$.

Rezolvare:



$$AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2\,Cl$$



$$AgBr + 2NH_3 \longrightarrow Ag(NH_3)_2\,Br$$

x = grame AgCl; y = grame AgBr

$$\frac{79{,}90y}{187{,}76} : \frac{35{,}457x}{143{,}32} = 3$$

$$\begin{cases} x + y = 0{,}500 \\ 11451{,}268y = 19972{,}218x \end{cases}$$

$y = 1{,}744x$; $2{,}744x = 0{,}500$; $x = 0{,}1822$ g AgCl

$y = 0{,}5000 - 0{,}1822 = 0{,}3178$ g AgBr

$$\frac{3 \cdot 17 \cdot 0{,}1822}{143{,}32} = 0{,}0648 \text{ g } NH_3$$

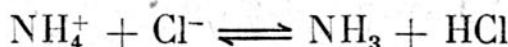
$$\frac{3 \cdot 17 \cdot 0{,}3178}{187{,}76} = 0{,}0863 \text{ g } NH_3$$

$0{,}0648 + 0{,}0863 = 0{,}1511$ g NH_3

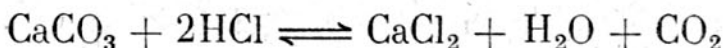
$$\frac{0{,}1511 \cdot 1000}{17} = 8{,}89 \text{ cm}^3 \text{ soluție } NH_3.$$

9. Să se scrie reacțiile de dezagregare a silicaților cu un amestec de clorură de amoniu și de carbonat de calciu

Rezolvare:



$$NH_4^+ + Cl^- \rightleftharpoons NH_3 + HCl$$



$$CaCO_3 + 2HCl \rightleftharpoons CaCl_2 + H_2O + CO_2$$



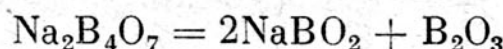
$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaO + CO_2$$



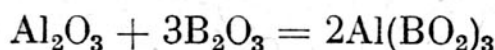
$$(SiO_2)_n + nCaO = nCaSiO_3.$$

10. Pentru dezagregarea oxidului de aluminiu s-a utilizat topirea acestuia cu un amestec de carbonat de sodiu și borax. În ce raport al cantităților se vor amesteca cei doi componenți încît să corespundă reacțiilor de dezagregare; ? Se dau: $M_{Na_2CO_3} = 106$; $M_{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} = 381{,}37$.

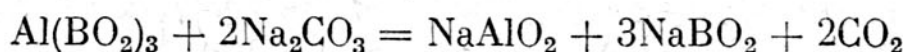
Rezolvare:



$$Na_2B_4O_7 = 2NaBO_2 + B_2O_3$$



$$Al_2O_3 + 3B_2O_3 = 2Al(BO_2)_3$$

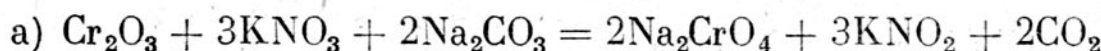


$$Al(BO_2)_3 + 2Na_2CO_3 = NaAlO_2 + 3NaBO_2 + 2CO_2$$

Raportul: $Na_2B_4O_7/Na_2CO_3 = 1/2$; $\frac{381,37}{2 \cdot 106} = 1,8.$

11. O probă ce conține 0,1000 g oxid de crom se dezagregă prin topire cu un amestec de azotat de potasiu și carbonat de sodiu. a) Să se scrie reacția de dezagregare. b) Ce cantitate de azotat de potasiu este necesară pentru a avea un exces de 300%. Se dau: $M_{Cr_2O_3} = 152$; $M_{KNO_3} = 101$.

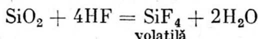
Rezolvare:



a) $Cr_2O_3 + 3KNO_3 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3KNO_2 + 2CO_2$

b) $\frac{3 \cdot 101 \cdot 0,1000 \cdot 3}{152} = 0,5980$ g KNO_3.

12. Ce procent de bioxid de siliciu a conținut o probă de 0,1360 g silice, dacă după dezagregare cu acid fluorhidric, în prezență de acid sulfuric, au mai rămas 0,0360 g.



$$SiO_2 + 4HF = \underset{\text{volatilă}}{SiF_4} + 2H_2O$$

$0,1360 - 0,0360 = 0,1000$ SiO_2

$\frac{0,1000 \cdot 100}{0,1360} = 73,53\%$ SiO_2.

b. **Probleme și aplicații propuse**

1. Proba analizată conține 30% carbonat de bariu și 70% carbonat de calciu. După aducerea în soluție, ionii de bariu și de calciu se precipită cu o soluție de acid sulfuric 10^{-1} n, obținîndu-se 0,2000 g amestec de sulfați. a) Ce dizolvant s-a folosit? b) Care este mărimea probei? c) Ce volum de soluție de acid sulfuric a fost necesar pentru precipitare, știind că s-a adăugat un exces de 50%? Se dau: $M_{BaCO_3} = 197,36$; $M_{CaCO_3} = 100$; $M_{BaSO_4} = 233,36$; $M_{CaSO_4} = 136$.

R. a) Acid clorhidric; b) 0,1531 g; 39,12 cm^3.

2. O probă de 0,1450 g dintr-un aliaj (fer-crom) cu 1,00% carbon se dizolvă în 2,21 cm^3 dintr-o soluție de acid sulfuric 20% ($\rho = 1,144$g/cm^3)

utilizînd un exces de acid de 30%. Cîte grame de fer și cîte grame de crom a conținut proba? Se dau: $A_{Fe} = 55,85$; $A_{Cr} = 52$; $M_{H_2SO_4} = 98$.

R. 0,0862 g Fe; 0,0573 g Cr.

3. Care a fost mărimea probei de var ce conține 95,00% oxid de calciu și 5,00% carbonat de calciu, dacă pentru dizolvare s-au folosit 8,50 cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric 3 n?

Se dau: $M_{CaCO_3} = 100$; $M_{CaO} = 56$; $M_{HCl} = 36,457$.

R. 0,7300 g.

4. Se analizează o probă de 0,7500 g dintr-un aliaj ce conține aluminiu, magneziu și calciu. Se tratează proba cu 7,50 cm³ dintr-o soluție de hidroxid de sodiu 5 n pentru dizolvarea aluminiului (exces de hidroxid de sodiu de 25%). O altă probă de 1,0000 g a fost dizolvată în 21,00 cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric 6 n (exces de acid de 50%). Știind că în aliaj proporția magneziu/aliaj este 1/2 să se calculeze conținutul procentual al aliajului. Aliajul conține și componenți insolubili în cele două medii.

Se dau: $A_{Al}=27$; $A_{Mg}=24,32$; $A_{Ca}=40$; $M_{NaOH}=40$; $M_{HCl}=36,457$.

R. 36,00% Al; 50,00% Mg; 5,60% Ca; 8,40% impurități insolubile.

5. Se analizează 0,2000 g dintr-un aliaj cupru-zinc cu 60% cupru și 40% zinc. Cîți cm³ dintr-o soluție de hidroxid de sodiu 1,5 m și cîți cm³ dintr-o soluție de acid sulfuric 3 m sînt necesari pentru dizolvarea aliajului, știind că în ambele cazuri s-a folosit un exces de 25%? Se dau: $A_{Cu} = 63,54$; $A_{Zn} = 65,37$; $M_{NaOH} = 40$; $M_{H_2SO_4} = 98$.

R. 2,04 cm³ NaOH; 1,58 cm³ H_2SO_4.

3.3. PRECIPITAREA

Operația prin care componentul analizat este trecut într-o formă greu solubilă (precipitat) în mediul de reacție se numește *precipitare*.

Precipitatul poate fi un element, dar de cele mai multe ori este o substanță compusă (hidroxizi, săruri, complecși cu reactivi organici ș.a.).

Precipitatele utilizate în determinări gravimetrice trebuie să îndeplinească mai multe condiții:

— să fie practic insolubile;

— să corespundă unei anumite structuri morfologice, care să permită o filtrare rapidă și o spălare a impurităților practic totală;

— să posede sau să se transforme într-un produs cu o compoziție bine definită și stabilă.

Nici un compus chimic nu este absolut insolubil și astfel precipitarea nu este un proces total. Pentru determinări gravimetrice se aleg acele

precipitate care, în condiţii optime de lucru, pot fi practic insolubile, adică acele precipitate pentru care cantitatea rămasă dizolvată nu este mai mare decît eroarea admisă la cîntărire.

Un compus chimic precipită atunci cînd produsul concentraţiilor ionilor săi este mai mare sau cel mult egal cu produsul de solubilitate.

Pentru stabilirea condiţiilor optime de pecipitare este important să se cunoască echilibrele ce au loc în reacţia de precipitare şi modul cum aceste echilibre se deplasează în funcţie de diverşi factori ce le influenţează.

Solubilitatea precipitatelor arată cît de cantitativă este reacţia de precipitare şi ea depinde, în primul rînd, de natura precipitatului exprimată prin produsul de solubilitate, precum şi de condiţiile de lucru (exces de precipitant, *p*H, tărie ionică, complexanţi, procese redox, natura dizolvantului ş.a.).

Expresia relaţiei solubilitate — produs de solubilitate, pentru echilibrul de precipitare la care participă numai ionii precipitatului, într-un raport stoechiometric, este prezentată la paragraful 2.5.

a. Probleme şi aplicaţii rezolvate

1. Produsul de solubilitate al carbonatului de bariu este $7 \cdot 10^{-9}$ Să se răspundă dacă la adăugarea unei cantităţi stoechiometrice dintr-o soluţie de clorură de bariu, la o soluţie ce conţine ioni de carbonat, precipitarea este cantitativă. Se dă: $M_{BaCO_3} = 197{,}34$.

Rezolvare:

$$P_s = [Ba^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 7 \cdot 10^{-9}$$

$$S_m = [Ba^{2+}] = [CO_3^{2-}] = \sqrt{7 \cdot 10^{-9}} = 8{,}3666 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

Se consideră volumul soluţiei 100 cm³.

$$8{,}3666 \cdot 10^{-5} \cdot 197{,}34 = 1{,}65 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot l^{-1} = 1{,}65 \cdot 10^{-3} \text{ g}/100 \text{ cm}^3.$$

Sensibilitatea unei macrobalanţe este 10 div./mg = 0,1 mg/div

$1{,}65 \cdot 10^{-3} > 1 \cdot 10^{-4}$ ceea ce demonstrează că solubilitatea este cu mult mai mare decît sensibilitatea balanţei şi deci precipitarea nu este cantitativă.

2. În 500 cm³ soluţie sînt dizolvate $1{,}33 \cdot 10^{-2}$ g cromat de argint. Care este produsul de solubilitate al cromatului de argint? Se dă: $M_{Ag_2CrO_4} = 331{,}74$.

Rezolvare:

$$S_m = \frac{1{,}33 \cdot 10^{-2} \cdot 2}{331{,}74} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$P_s = 4S_m^3 = 4 \cdot (8 \cdot 10^{-5})^3 = 2{,}05 \cdot 10^{-12}.$$

3. Se ia o probă de 0,10786 g dintr-un aliaj ce conține 10% argint. Cîți cm^3 dintr-o soluție de acid clorhidric 10^{-2} m sînt necesari pentru precipitarea clorurii de argint dacă s-a adăugat un exces de precipitant de 25%. Se dau: $A_{Ag} = 107,86$; $M_{HCl} = 36,457$.

Rezolvare:

$$\frac{0,10786 \cdot 10}{100} = 1,0786 \cdot 10^{-2} \text{ g Ag}$$



$$Ag^+ + HCl \rightleftharpoons AgCl + H^+$$

$$\frac{36,457 \cdot 1,0786 \cdot 10^{-2}}{107,86} = 3,6457 \cdot 10^{-3} \text{ g HCl}$$

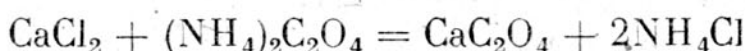
$$\frac{3,6457 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}{36,457 \cdot 10^{-2}} = 10 \text{ cm}^3$$

25% exces = 2,5 cm^3; 10 + 2,5 = 12,5 cm^3 soluție HCl.

4. O probă de 40 cm^3 dintr-o soluție de clorură de calciu 10^{-2} m se precipită cu o soluție ce conține $8,7 \cdot 10^{-2}$ g oxalat de amoniu la 250 cm^3 soluție. Pentru precipitare completă s-a adăugat un exces de precipitant de 50%. Cîți cm^3 din soluția de oxalat de amoniu s-au adăugat? Se dă: $M_{(NH_4)_2C_2O_4} = 124$.

Rezolvare:

$$\frac{8,7 \cdot 10^{-2} \cdot 4}{124} = 2,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$



$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2NH_4Cl$$

$$40 \cdot 10^{-2} = v \cdot 2,81 \cdot 10^{-3}$$

$$v = \frac{40 \cdot 10^{-2}}{2,81 \cdot 10^{-3}} = 142,35 \text{ cm}^3$$

$$\frac{50 \cdot 142,35}{100} = 71,17 \text{ cm}^3 \text{ în exces}$$

142,35 + 71,17 = 213,52 cm^3 soluție de oxalat de amoniu.

5. La o soluție ce conține ioni de plumb și ioni de bariu, de concentrație 10^{-1} m fiecare, se adaugă treptat o soluție diluată de acid sulfuric.

a) La ce concentrație minimă a ionilor Ba^{2+} începe precipitarea sulfatului de plumb?

b) Cîte grame de ioni de bariu se vor găsi în 100 cm^3 soluție? Se dau: $P_{s(PbSO_4)} = 2 \cdot 10^{-8}$; $P_{s(BaSO_4)} = 10^{-10}$; $A_{Ba} = 137,34$.

Rezolvare:

a) $[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-8}$; $[SO_4^{2-}] = \dfrac{2 \cdot 10^{-8}}{10^{-1}} = 2 \cdot 10^{-7}$ ion-g · l^{-1}

$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 10^{-10}$; $[Ba^{2+}] = \dfrac{10^{-10}}{2 \cdot 10^{-7}} = 5 \cdot 10^{-4}$ ion-g · l^{-1}

b) $\dfrac{137,34 \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{10} = 6,867 \cdot 10^{-3}$ g/100 cm³.

6. Se amestecă 750 cm³ dintr-o soluție de fosfat trisodic, de concentrație $6 \cdot 10^{-3}$ n, cu 250 cm³ dintr-o soluție de azotat de argint $2 \cdot 10^{-3}$ n. Să se arate dacă se formează fosfatul de argint. Se dă: $P_{s(Ag_3PO_4)} = 1,3 \cdot 10^{-20}$.

Rezolvare:

$[PO_4^{3-}] = \dfrac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 750}{1\,000} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ ion-g · l^{-1}; $[Ag^+] = \dfrac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 250}{1000} =$

$= 5 \cdot 10^{-4}$ ion-g · l^{-1}; $[PO_4^{3-}][Ag^+]^3 = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,25 \cdot 10^{-10} =$

$= 1,875 \cdot 10^{-13}$

$1,875 \cdot 10^{-13} > 1,3 \cdot 10^{-20}$ se formează precipitat.

7. Pentru a dizolva un gram de iodură de plumb este necesar un volum de apă ce corespunde la 1 660 cm³ de soluție. Să se calculeze produsul de solubilitate al iodurii de plumb. Se dă: $M_{PbI_2} = 461$.

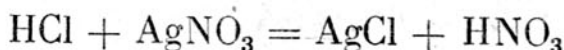
Rezolvare:

$S_m = \dfrac{1\,000}{1\,660 \cdot 461} = 1,31 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1}

$P_s = 4S^3 = 4 \cdot (1,31 \cdot 10^{-3})^3 = 8,99 \cdot 10^{-9}$.

8. Cîți cm³ dintr-o soluție care conține 169,86 g de azotat de argint la un litru se consumă pentru precipitarea ionilor de clor din 20 cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric cu un conținut de acid clorhidric gazos de 72,914 g la un litru de soluție?
Se dau: $M_{AgNO_3} = 169,86$; $M_{HCl} = 36,457$

Rezolvare:



$HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3$

$\dfrac{72,914 \cdot 20}{1\,000}$ g HCl

$\dfrac{169,86 \cdot 72,914 \cdot 20}{1\,000 \cdot 36,457} = \dfrac{169,86 \cdot 40}{1\,000}$ g $AgNO_3$

$\dfrac{169,86 \cdot 40 \cdot 1\,000}{1\,000 \cdot 169,86} = 40$ cm³ soluție $AgNO_3$.

9. La o soluție care conține ionii Cl^- și I^- în concentrații egale, se adaugă treptat o soluție diluată de azotat de argint. a) Care dintre cele două săruri (clorura de argint și iodura de argint) va precipita prima dată? b) Pentru ce raport al concentrațiilor, cei doi ioni vor precipita simultan? Se dau: $P_{s(AgCl)} = 1 \cdot 10^{-10}$; $P_{s(AgI)} = 1 \cdot 10^{-16}$.

Rezolvare:

$S_{m(AgCl)} = 10^{-5}$ mol · l^{-1}; $S_{m(AgI)} = 10^{-8}$ mol · l^{-1}

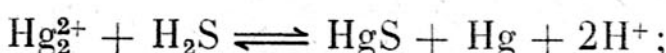
a) Va precipita iodura de argint deoarece $S_{m(AgI)} < S_{m(AgCl)}$

b) $\dfrac{[Cl^-]}{[I^-]} = \dfrac{10^{-10}}{10^{-16}} = 10^6.$

10. Care dintre sulfurile mercurului (sulfură de mercur (I) sau sulfură de mercur (II)) se formează la barbotarea de hidrogen sulfurat printr-o soluție ce conține ionul de mercur (I)?

Ce cantitate de sulfură se obține din 100 cm^3 dintr-o soluție de azotat de mercur (I) 10^{-2} m$^-$? Se dau: $P_{s(Hg_2S)} = 1 \cdot 10^{-45}$; $P_{s(HgS)} = 3 \cdot 10^{-53}$; $A_S = 32$; $A_{Hg} = 200{,}60$; $M_{Hg_2(NO_3)_2} = 525{,}20$.

Rezolvare:



$Hg_2^{2+} + H_2S \rightleftharpoons HgS + Hg + 2H^+$;

$S_{m(Hg_2S)} = \sqrt[3]{\dfrac{10^{-45}}{4}} = 6{,}30 \cdot 10^{-16}$

$S_{m(HgS)} = \sqrt{3 \cdot 10^{-53}} = 5{,}48 \cdot 10^{-27}$

$\dfrac{S_{m(Hg_2S)}}{S_{m(HgS)}} = 1{,}15 \cdot 10^{11}.$

Se formează sulfura de mercur (II) deoarece are o solubilitate de circa 10^{11} ori mai mică decît sulfura de mercur (I).

$\dfrac{232{,}60 \cdot 525{,}20 \cdot 10^{-3}}{525{,}20} = 0{,}2326$ g sulfură de Hg(II).

b. **Probleme și aplicații propuse**

1. Cîți cm^3 dintr-o soluție de clorură de sodiu $5 \cdot 10^{-1}$ m sînt necesari pentru precipitarea ionului de plumb din 0,5000 g de azotat de plumb ce conține 12% impurități nedeterminabile. S-a folosit un exces de clorură de sodiu de 75%. Se dau: $P_{s(PbCl_2)} = 2 \cdot 10^{-5}$; $M_{Pb(NO_3)_2} = 331{,}20$; $M_{NaCl} = 58{,}457$.

R. 4,65 cm^3 soluție NaCl.

2. La 100 cm^3 dintr-o soluție de clorură de bariu $5 \cdot 10^{-2}$ m s-a adăugat un volum egal dintr-o soluție de acid sulfuric 10^{-3} n. Să se răspundă dacă se formează precipitat. Se dă: $P_{s(BaSO_4)} = 1 \cdot 10^{-10}$

R. $6{,}25 \cdot 10^{-6} > 1 \cdot 10^{-10}$; se formează precipitat.

3. Solubilitatea carbonatului de calciu este $7 \cdot 10^{-4}$ g/100 cm^3 soluție. Să se calculeze produsul de solubilitate al carbonatului de calciu. Se dă: $M_{CaCO_3} = 100$.

R. $4{,}9 \cdot 10^{-9}$.

4. Produsul de solubiltiate al arsenitului de argint este $5 \cdot 10^{-19}$. Cîte grame de ioni de argint rămîn în 150 cm^3 de soluție dacă reactanții au fost adăugați în cantități stoechiometrice?

Se dă: $M_{Ag_3AsO_3} = 446{,}50$.

R. $7{,}82 \cdot 10^{-4}$ g.

5. 10 cm^3 dintr-o soluție ce conține ionul de crom (III), în concentrație 10^{-1} ion-g $\cdot$ l^{-1}, a fost tratată cu o soluție de sulfură de amoniu. a) Ce precipitat se obține? b) Ce cantitate de oxid de crom rezultă prin calcinarea precipitatului obținut? Se dau: $A_{Cr} = 52$; $M_{Cr_2O_3} = 152$.

R. a) Se obține $Cr(OH)_3$
b) 0,0760 g Cr_2O_3.

3.3.1. Solubilitatea electroliților. Factorii care influențează solubilitatea precipitatelor

Solubilitatea substanțelor este influențată, pe de o parte de activitate fazei solide iar, pe de altă parte, de activitatea ionilor din soluție. Deplasarea echilibrelor de precipitare, spre formarea sau dizolvarea precipitatelor, este o funcție de starea celor două faze (faza solidă și faza soluție).

Factorii care acționează prin modificarea activității fazei solide sînt: temperatura, sistemul de cristalizare, gradul de hidratare, dimensiunea particulelor, timpul de contact faza solidă — fază soluție, adsorbția ionilor la suprafața precipitatului ș.a.

Factorii care influențează solubilitatea precipitatelor prin modificarea activității fazei soluție sînt: excesul de precipitant (influența ionului comun), pH-ul, tăria ionică (efectul salin), formarea de complecși, procesele redox, natura dizolvantului ș.a.

Dintre factorii amintiți, în continuare vor fi tratați numai aceia care, prin modificarea lor, conduc la variații sensibile în ceea ce privește solubilitatea precipitatelor.

— *Temperatura.* Valoarea produsului de solubilitate este o constantă pentru o anumită temperatură. La variația temperaturii solubilitatea unei substanțe solide se schimbă. Pentru ilustrarea acestei

dependențe s-a dedus termodinamic o relație aproximativă ce exprimă legătura dintre solubilitate și temperatura absolută la care are loc dizolvarea.

$$\log \frac{P_{s(1)}}{P_{s(2)}} = \frac{-\Delta H_{sol}}{4{,}573} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \qquad (1)$$

în care:

$P_{s(1)}$ și $P_{s(2)}$ sînt produsele de solubilitate ale substanței la două temperaturi (1 și 2);
T_1 și T_2 — temperaturile absolute la care se determină produsele de solubilitate P_{s_1} și respectiv P_{s_2};
ΔH_{sol} — variația entalpiei soluției.

Pentru majoritatea precipitatelor, dizolvarea este însoțită de un proces endoterm și deci solubilitatea crește cu creșterea temperaturii.

— *Mărimea particulelor* influențează solubilitatea substanțelor solide stabilindu-se, de asemenea, o relație aproximativă care arată raportul dintre dimensiunile particulelor și solubilitatea lor:

$$\ln \frac{S_1}{S_2} = \frac{2\sigma M}{RT\rho} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \qquad (2)$$

în care:

S_1 și S_2 sînt solubilitățile a două particule (1 și 2) de dimensiuni diferite;
σ este tensiunea superficială, solid-soluție;
M — masa moleculară a solvitului;
R — constanta gazelor;
T — temperatura absolută;
ρ — densitatea fazei solide.
r_1 și r_2 sînt razele celor două particule ($r_1 < r_2$).

Pentru $r_1 \ll r_2$, relația devine:

$$\ln \frac{S_1}{S_2} = \frac{2\sigma M}{RT\rho r_1}. \qquad (3)$$

Solubilitatea particulelor mici este mai mare decît cea a particulelor mari.

— *Efectul ionului comun* modifică solubilitatea precipitatelor prin influența pe care o exercită asupra echilibrului de precipitare.

Scriind un echilibru de precipitare în formă generală:



$$mB^{n+} + nA^{m-} \rightleftharpoons B_mA_n, \qquad (4)$$

reiese clar că, atunci cînd în soluție este prezent un agent care acționează asupra ionilor din soluție, prin micșorarea activității acestora, solubilitatea precipitatului B_mA_n crește, iar dacă activitatea ionilor în soluție crește, solubilitatea precipitatului descrește.

Prin efectul ionului comun (exces de precipitant) se înțelege influența exercitată asupra proceselor cu formare de precipitate de către excesul în faza soluție (în raport cu compoziția stoechiometrică a precipitatului) a unuia dintre ionii componenți ai precipitatului.

La amestecarea în cantități stoechiometrice a ionilor participanți la reacție, precipitarea va avea loc practic complet numai în cazul precipitatelor greu solubile. În aceste condiții, pentru precipitatele cu solubilitate medie, precipitarea este incompletă. Pentru deplasarea echilibruui practic total spre formarea precipitatului, în aceste cazuri, se adaugă precipitant în exces.

Solubilitatea unui precipitat, în prezența unui ion comun, poate fi ca culată din produsul de solubilitate, considerînd că substanța precipitată este un electrolit și că ionii componenți nu participă la reacții secundare.

Se scrie produsul de solubilitate pentru precipitatul de mai sus:

$$P_s = [B^{n+}]^m [A^{m-}]^n = (mS)^m (nS)^n \qquad (5)$$

în care:

S este solubilitatea molară.

Dacă în soluție se găsește în exces cationul B^{n+} de concentrație C_B; concentrația totală a componentului B^{n+} din soluție este dată de suma:

$$[B^{n+}]_t = C_B + mS$$

iar, în cazul cînd ionul A^{m-} este în exces avînd concentrația C_A: $[A^{m-}]_t = C_A + nS$.

Relația produsului de solubilitate, cînd ionul B^{n+} este în exces, va fi:

$$P_s = (C_B + mS)^m (nS)^n$$ și cînd A^{m-} este în exces:

$$P_s = (mS)^m (C_A + nS)^n.$$

La un exces al unuia dintre ioni, concentrația ionului provenit din disocierea precipitatului este mică în raport cu aceea adăugată în exces și se poate neglija:

$$P_s = (C_B)^m (nS)^n \text{ și } P_s = (mS)^m (C_A)^n$$

de unde:

$$S = \sqrt[n]{\frac{P_s}{n^n C_B^m}} \text{ și } S = \sqrt[m]{\frac{P_s}{m^m C_A^n}}. \qquad (6)$$

În analiza gravimetrică pentru o precipitare practic completă se folosește, în general, un exces de precipitant de 50%. Pentru precipitatele cu solubilitate foarte mică, excesul de precipitant poate fi mai mic, iar pentru precipitatele cu solubilitate mai mare, aceasta va crește.

Teoretic, utilizarea unui exces de precipitant reduce solubilitatea precipitatelor. În realitate se constată că descreşterea solubilităţii datorită excesului de ion comun prezintă un minim, după care creşterea în continuare a concentraţiei ionului comun provoacă o mărire a solubilităţii. Această anomalie se poate datora, în unele cazuri, formării unor complecşi stabili solubili. De asemenea, creşterea solubilităţii la un exces mare de precipitant este explicată prin creşterea tăriei ionice a soluţiei.

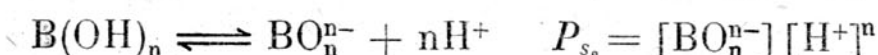
— *Influenţa pH-ului asupra solubilităţii precipitatelor.* Dintre factorii cei mai importanţi care influenţează gradul de formare al precipitatelor este *p*H-ul soluţiilor.

Solubilitatea precipitatelor care sînt hidroxizi sau săruri ale acizilor slabi, este afectată într-un grad mare de concentraţia ionilor de hidrogen (respectiv de *p*H).

Se consideră un hidroxid cu caracter amfoter pentru care se scriu ecuaţiile de disociere:



$$B(OH)_n \rightleftharpoons B^{n+} + nHO^- \qquad P_{s_1} = [B^{n+}][HO^-]^n$$



$$B(OH)_n \rightleftharpoons BO_n^{n-} + nH^+ \qquad P_{s_2} = [BO_n^{n-}][H^+]^n$$

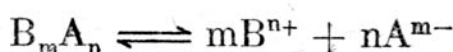
$$S = [B^{n+}] + [BO_n^{n-}] = \frac{P_{s_1}}{[HO^-]^n} + \frac{P_{s_2}}{[H^+]^n}$$

$$S = \frac{P_{s_1} \cdot 10^{-npH}}{K^n_{H_2O}} + P_{s_2} \cdot 10^{npH}. \qquad (7)$$

Ultimul termen al relaţiei se poate neglija.

Solubilitatea sărurilor ce conţin anioni proveniţi de la acizi slabi depinde, de asemenea, de *p*H-ul soluţiilor.

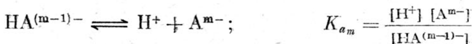
Pentru o sare de tipul B_mA_n care se disociază reversibil, după relaţia:



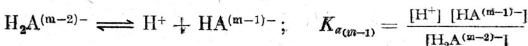
$$B_mA_n \rightleftharpoons mB^{n+} + nA^{m-}$$

în prezenţa ionilor H^+ apar o serie de specii stabile ale ionului A^{m-}, ceea ce conduce la micşorarea concentraţiei acestuia şi deci la deplasarea echilibrului spre dreapta.

Speciile care apar sînt: $HA^{(m-1)-}$; $H_2A^{(m-2)-}$; ... $H_{(m-1)}A^-$; H_mA, care se disociază după echilibrele:

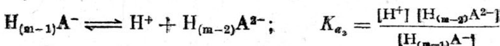


$$HA^{(m-1)-} \rightleftharpoons H^+ + A^{m-}; \qquad K_{a_m} = \frac{[H^+][A^{m-}]}{[HA^{(m-1)-}]}$$



$$H_2A^{(m-2)-} \rightleftharpoons H^+ + HA^{(m-1)-}; \qquad K_{a_{(m-1)}} = \frac{[H^+][HA^{(m-1)-}]}{[H_2A^{(m-2)-}]}$$

$$\vdots$$



$$H_{(m-1)}A^- \rightleftharpoons H^+ + H_{(m-2)}A^{2-}; \qquad K_{a_2} = \frac{[H^+][H_{(m-2)}A^{2-}]}{[H_{(m-1)}A^-]}$$

$$H_mA \rightleftharpoons H^+ + H_{(m-1)}A^-; \quad K_{a_1} = \frac{[H^+]\,[H_{(m-1)}A^-]}{[H_mA]}$$

$$[A^{m-}]_t = \sum_{i=0}^{i=n} [H_iA^{(m-i)-}] = [A^{m-}] + [HA^{(m-1)-}] + [H_2A^{(m-2)-}] + \dots + [H_mA]$$

$$[A^{m-}]_t = [A^{m-}] + \frac{[H^+]\,[A^{m-}]}{K_{a_m}} + \frac{[H^+]^2\,[A^{m-}]}{K_{a_m}\cdot K_{a_{(m-1)}}} + \dots + \frac{[H^+]^m\,[A^{m-}]}{K_{a_m}\cdot K_{a_{(m-1)}}\dots K_{a_1}}.$$

Dînd factor comun $[A^{m-}]$ și înlocuind în produsul de solubilitate, se obține:

$$P_s = [B^{n+}]^m \frac{[A^{m-}]_t^n}{\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a_m}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_m}\cdot K_{a_{(m-1)}}} + \dots + \frac{[H^+]^m}{K_{a_m}\cdot K_{a_{(m-1)}}\dots K_{a_1}}\right)^n}.$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m\cdot n^n}\left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_{a_m}} + \frac{10^{-2pH}}{K_{a_m}\cdot K_{a_{(m-1)}}} + \dots + \frac{10^{-mpH}}{K_{a_m}\cdot K_{a_{(m-1)}}\dots K_{a_1}}\right)^n}. \qquad (8)$$

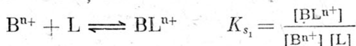
Relația dedusă prezintă solubilitatea sărurilor în funcție de produsul de solubilitate, de pH-ul soluției și de constantele de aciditate ale tuturor speciilor formate de anionul sării cu ionul hidrogen.

În calcule se utilizează relația simplificată, de forma:

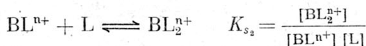
$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m\cdot n^n}\cdot\frac{10^{-mnpH}}{K_{a_1}^n\cdot K_{a_2}^n\dots K_{a_m}^n}}. \qquad (9)$$

— *Influența formării complecșilor*. Solubilitatea precipitatelor poate fi mult influențată de prezența unor liganzi ce formează combinații complexe cu unul sau cu ambii componenți ai precipitatului.

Se consideră un electrolit greu solubil B_mA_n și un ligand neutru L, capabil să formeze o serie de complecși solubili cu ionul metalic B^{n+} conform reacțiilor:

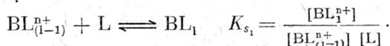


$$B^{n+} + L \rightleftharpoons BL^{n+} \qquad K_{s_1} = \frac{[BL^{n+}]}{[B^{n+}]\,[L]}$$



$$BL^{n+} + L \rightleftharpoons BL_2^{n+} \qquad K_{s_2} = \frac{[BL_2^{n+}]}{[BL^{n+}]\,[L]}$$

$\vdots$



$$BL_{(l-1)}^{n+} + L \rightleftharpoons BL_l \qquad K_{s_l} = \frac{[BL_l^{n+}]}{[BL_{(l-1)}^{n+}]\,[L]}.$$

Rezultă că în prezența ligandului L, solubilitatea precipitatului B_mA_n crește prin trecerea ionului B^{n+} în forme stabile solubile.

$$[B^{n+}]_t = [B^{n+}] + [BL^{n+}] + [BL_2^{n+}] + \dots + [BL_l^{n+}]$$

$$[B^{n+}]_t = [B^{n+}]\,(1 + K_{s_1}[L] + K_{s_1}K_{s_2}[L]^2 + \dots + K_{s_1}K_{s_2}\dots K_{s_l}[L]^l).$$

Se înlocuieşte în produsul de solubilitate:

$$P_s = [A^{m-}]^n \frac{[B^{n+}]_t^m}{(1 + K_{s_1}[L] + K_{s_1}K_{s_2}[L]^2 + ... + K_{s_1}K_{s_2} ... K_{s_1}[L]^1)^m} \cdot$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}(1 + K_{s_1}[L] + K_{s_1}K_{s_2}[L]^2 + ... + K_{s_1}K_{s_2} ... K_{s_1}[L]^1)^m} \cdot \qquad (10)$$

Solubilitatea precipitatelor, în aceste condiţii, este determinată de produsul de solubilitate, de constantele de stabilitate ale complecşilor formaţi şi de concentraţia în ligand.

Liganzii pot fi substanţe străine de ionii precipitatului, cît şi ioni comuni cu cei ai precipitatului.

— *Tăria ionică.* Solubilitatea precipitatelor depinde şi de concentraţia în ioni diferiţi existenţi în soluţie, care nu reacţionează cu precipitatul. Influenţa acestor ioni, proveniţi prin disocierea electroliţilor prezenţi, se manifestă prin interacţiile de natură electrostatică ce se creează, mai ales la concentraţii mari în săruri (ce sînt electroliţi tari) şi de aceea această influenţă mai poartă denumirea şi de efect salin sau efect al electroliţilor inerţi. O valoare mare a tăriei ionice conduce la mărirea solubilităţii precipitatelor.

La creşterea tăriei ionice a soluţiei contribuie şi ionii comuni cu precipitatul şi de aceea, trebuie să se acorde o atenţie deosebită excesului de precipitant (nu poate fi oricît de mare).

Pentru a calcula influenţa tăriei ionice asupra solubilităţii precipitatelor se va introduce concentraţia efectivă (activitatea) a ionilor în expresia produsului de solubilitate.

$$P_s = a_B^m \cdot a_A^n = \gamma_B^m [B^{n+}]^m \cdot \gamma_A^n [A^{m-}]^n.$$

Dacă se consideră $\gamma_B = \gamma_A = \gamma_m$ (factor de activitate mediu)

$$P_s = \gamma_m^{m+n}[B^{n+}]^m[A^{m-}]^n$$

$$[B^{n+}]^m [A^{m-}]^n = \frac{P_s}{\gamma_m^{m+n}}$$

$$[B^{n+}] = mS \text{ şi } [A^{m-}] = nS$$

$$m^m \cdot n^n S^{m+n} = \frac{m^m \cdot n^n S_0^{m+n}}{\gamma_m^{m+n}}, \text{ sau } S = \frac{S_0}{\gamma_m}$$

$$\log S = \log S_0 - \log \gamma_m \qquad (11)$$

în care:

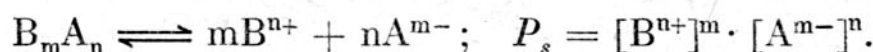
S este solubilitatea la o anumită tărie ionică;
S_0 — solubilitatea la tăria ionică zero.

Relația solubilitate-factor de activitate, prevede o creștere a solubilității precipitatelor cu creșterea tăriei ionice a soluției.

— *Influența proceselor redox asupra solubilității precipitatelor*

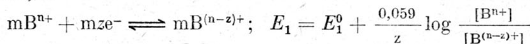
Activitatea ionilor în soluție poate fi modificată datorită unor procese secundare redox, dirijînd echilibrele de precipitare spre creșterea solubilității precipitatelor.

Se consideră același echilibru de precipitare de mai sus, unde cei doi componenți ai precipitatului vor participa, pe rînd, la un proces secundar redox.

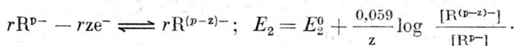


$$B_mA_n \rightleftharpoons mB^{n+} + nA^{m-}; \quad P_s = [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n.$$

Ionul B^{n+} este redus printr-un proces redox cu ionul R^{p-} existent în soluție:



$$mB^{n+} + mze^- \rightleftharpoons mB^{(n-z)+}; \quad E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{[B^{n+}]}{[B^{(n-z)+}]}$$



$$rR^{p-} - rze^- \rightleftharpoons rR^{(p-z)-}; \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{[R^{(p-z)-}]}{[R^{p-}]}.$$

La stabilirea echilibrului $E_1 = E_2$:

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{z} \log \frac{[R^{(p-z)-}] \cdot [B^{(n-z)+}]}{[R^{p-}]\ [B^{n+}]}$$

$$[B^{n+}]_{t(sol.)} = [B^{n+}] + [B^{(n-z)+}]$$

$$\frac{[R^{(p-z)-}] \cdot [B^{(n-z)+}]}{[R^{p-}]\ [B^{n+}]} = 10^{\frac{z(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}}$$

$$[B^{(n-z)+}] = 10^{\frac{z(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} \cdot \frac{[B^{n+}]\ [R^{p-}]}{[R^{(p-z)-}]}$$

$$[B^{n+}]_t = [B^{n+}]\left(1 + 10^{\frac{z(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} \cdot \frac{[R^{p-}]}{[R^{(p-z)-}]}\right).$$

Se înlocuiește în produsul de solubilitate:

$$P_s = \frac{[B^{n+}]_t^m\ [A^{m-}]^n}{\left(1 + 10^{\frac{z(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} \cdot \frac{[R^{p-}]}{[R^{(p-z)-}]}\right)^m}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}\left(1 + 10^{\frac{z(E_1^0 - E_2^0)}{0,059}} \cdot \frac{[R^{p-}]}{[R^{(p-z)-}]}\right)^m}. \qquad (12)$$

Ionul A^{m-} intră în reacție redox cu oxidantul O^{s+}.

Printr-un calcul analog cu cel de mai sus, se stabilește o relație de tipul:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}\left(1 + 10^{\frac{z(E_2^0 - E_1^0)}{0,059}} \cdot \frac{[O^{s+}]}{[O^{(s-z)+}]}\right)^n}. \quad (13)$$

Din relațiile stabilite se observă dependența solubilității precipitatelor 1) de concentrația reducătorului sau oxidantului ce reacționează cu ionii precipitatului, 2) de numărul electronilor ce se transferă în procesul redox și 3) de diferența dintre potențialele standard a celor două cupluri ce intră în reacția redox.

— *Influența dizolvantului asupra solubilității precipitatelor.*

Natura dizolvantului, exprimată prin constanta sa dielectrică, prezintă o importanță deosebită în procesele de dizolvare a substanțelor. Dependența solubilității de constanta dielectrică a componenților unui amestec de solvenți este dedusă din ecuația *Born-Scatchard*, care definește diferența de energie liberă (ΔG) a unui ion în doi solvenți (1 și 2) după relația:

$$\Delta G = G_1 - G_2 = \frac{z^2e^2}{2}\left(\frac{1}{r_1\varepsilon_1} - \frac{1}{r_2\varepsilon_2}\right) \quad (14)$$

în care:

G_1 și G_2 sînt energiile libere ale ionului în cei doi dizolvanți (1 și 2);
z este sarcina electrică a ionului;
e — sarcina electronică;
r_1 și r_2 — razele ionului în cei doi solvenți (1 și 2);
ε_1 și ε_2 — constantele dielectrice ale celor doi solvenți.

După relația de mai sus reiese că: solubilitatea unei substanțe ionice este cu atît mai mică cu cît energia liberă a soluției este mai mare, deci cu cît constanta dielectrică a solventului este mai mică.

Solubilitatea electroliților ce conțin ioni cu volum mic și sarcină mare este mai mult influențată de schimbarea constantei dielectrice a mediului.

Problema modificării solubilității unei substanțe în funcție de natura dizolvantului este mai complexă deoarece, în afară de constanta dielectrică, mai intervin și o serie de alți factori printre care și coeficientul de distribuție în cazul solvenților nemiscibili.

Coeficientul de distribuție a unui ion între doi solvenți este definit ca fiind raportul: $D = \frac{a_1}{a_2}$, unde a_1 și a_2 sînt activitățile ionului în cei doi solvenți la stabilirea echilibrului de distribuție.

Diferența de energie liberă a unui ion în cei doi solvenți este dată de:

$$\Delta G = - RT \ln D.$$

Considerînd relaţia energiei libere în funcţie de coeficientul de distribuţie, se poate exprima raportul solubilităţilor unui electrolit binar (BA) în cei doi solvenţi, prin expresia:

$$\left(\frac{S_1}{S_2}\right)^2 = \frac{D^2_{(B)}}{D^2_{(A)}}. \qquad (15)$$

Verificaea acestor calcule este dificilă, deoarece există greutăţi în alegerea razelor ionice, cît şi în evaluarea constantelor dielectrice în anumite condiţii date.

Conform acestor relaţii, compuşii ionici sînt mai greu solubili în solvenţi organici (constante dielectrice mici) sau în amestecuri apă-solvent organic decît în apă; iar compuşii ionilor cu reactivi organici au solubilitate mai mare în dizolvanţi organici.

a. **Probleme şi aplicaţii rezolvate**

1. Care va fi produsul de solubilitate al sulfatului de bariu determinat la temperatura de 77°C, ştiind că produsul de solubilitate determinat la 22°C este 10^{-10}, iar $\Delta H_{sol} = -9{,}146$ nu variază?

Rezolvare:

$$\log \frac{P_{s_1}}{P_{s_2}} = \frac{-\Delta H_{sol}}{4{,}573}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\log P_{s_1} - \log P_{s_2} = \frac{9{,}146}{4{,}573}\left(\frac{1}{295} - \frac{1}{350}\right) = 0{,}00107$$

$$\log P_{s_2} = \log 10^{-10} - 0{,}00107 = -10{,}00107; \quad P_{s_2} = 10^{-10{,}001}.$$

2. La precipitarea cromatului de plumb în condiţii diferite s-au obţinut precipitate cu următoarele raze medii ale particulelor: a) $8{,}6 \cdot 10^{-2}\mu$ şi b) $5{,}2 \cdot 10^{-1}\mu$. Să se arate de cîte ori este mai mare solubilitatea precipitatului în cazul a), dacă ceilalţi parametri rămîn constanţi.

Rezolvare:

$$\ln \frac{S_1}{S_2} = k\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) = k\left(\frac{1}{8{,}6 \cdot 10^{-2}} - \frac{1}{5{,}2 \cdot 10^{-1}}\right)$$

$$\log \frac{S_1}{S_2} = \frac{k}{2{,}303}\left(\frac{1}{8{,}6 \cdot 10^{-2}} - \frac{1}{5{,}2 \cdot 10^{-1}}\right)$$

$$\frac{S_1}{S_2} = 10^{\frac{k}{2{,}303}\left(\frac{1}{8{,}6 \cdot 10^{-2}} - \frac{1}{5{,}2 \cdot 10^{-1}}\right)} = 10^{4{,}22k}$$

$$S_1 = S_2 \cdot 10^{4{,}22k}.$$

3. Care este solubilitatea iodatului de argint, știind că s-a adăugat un exces de 25% dintr-o soluție de azotat de argint $2 \cdot 10^{-1}$ m?

Volumul de soluție de azotat de argint adăugat pentru precipitarea ionului de iodat este 50 cm³, iar volumul total al soluției este 100 cm³. Se dă: $P_{s(AgIO_3)} = 5 \cdot 10^{-8}$.

Rezolvare:

exces 25% din soluția de azotat de argint = 10 cm³ soluție

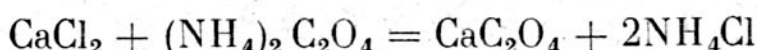
$AgNO_3$, $2 \cdot 10^{-1}$

$$[Ag^+]_{exces} = \frac{10 \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{100} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ ion-g} \cdot l^{-1}$$

$$S = \frac{P_s}{[Ag^+]_{exces}} = \frac{5 \cdot 10^{-8}}{2 \cdot 10^{-2}} = 2{,}5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

4. La 40 cm³ dintr-o soluție de clorură de calciu $3 \cdot 10^{-2}$ m se adaugă 60 cm³ dintr-o soluție de oxalat de amoniu ce conține 0,3480 g oxalat de amoniu la 50 cm³ soluție. Cîte grame ioni de calciu rămîn în soluție? Se dau: $P_{s(CaC_2O_4)} = 6 \cdot 10^{-8}$; $M_{(NH_4)_2C_2O_4 \cdot 6H_2O} = 232$; $A_{Ca} = 40$.

Rezolvare:



$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2NH_4Cl$$

$$\frac{0{,}3480 \cdot 1\,000}{50 \cdot 232} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m (concentrația soluției de oxalat de amoniu)}$$

$$[C_2O_4^{2-}]_{exces} = \frac{20 \cdot 3 \cdot 10^{-2}}{100} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$S = \frac{P_s}{[C_2O_4^{2-}]_{exces}} = \frac{6 \cdot 10^{-8}}{6 \cdot 10^{-3}} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$40 \cdot 10^{-5} = 4 \cdot 10^{-4}$ g Ca^{2+} rămîn neprecipitați.

5. Produsul de solubilitate al bromurii de argint este $3{,}3 \cdot 10^{-13}$. Cîte grame de ioni de brom rămîn în soluție la precipitarea a 15 cm³ dintr-o soluție de bromură de potasiu $5 \cdot 10^{-2}$ m cu 10 cm³ dintr-o soluție de azotat de argint 10^{-1} m? Se consideră volumul final al soluției 100 cm³. Se dă: $A_{Br} = 79{,}90$.

Rezolvare:



$$KBr + AgNO_3 \rightleftharpoons AgBr + KNO_3$$

$$[Br^-] = \frac{15 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{100} = 7{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ ion-g} \cdot l^{-1}$$

$$[Ag^+] = \frac{10 \cdot 10^{-1}}{100} = 10^{-2} \text{ ion-g} \cdot l^{-1}$$

$$[Ag^+]_{exces} = 2{,}5 \cdot 10^{-3};\ [Br^-] = \frac{P_s}{[Ag^+]_{exces}} = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{2{,}5 \cdot 10^{-3}} =$$

$$= 1{,}32 \cdot 10^{-10}\ \text{ion-g} \cdot l^{-1}$$

$$79{,}90 \cdot 1{,}32 \cdot 10^{-10} = 1{,}05 \cdot 10^{-8}\ g \cdot l^{-1};\quad \frac{100 \cdot 1{,}05 \cdot 10^{-8}}{1\,000} =$$

$$= 1{,}05 \cdot 10^{-9}\ g/100\ cm^3.$$

6. Să se arate că la determinarea cantitativă a ionului I^- prin precipitare ca iodură de argint nu este necesar un exces de precipitant.

Se dau: $P_{s(AgI)} = 10^{-16}$ $A_I = 126{,}90$.

Rezolvare:

$S = \sqrt{P_s} = 10^{-8}\ mol \cdot l^{-1}$.

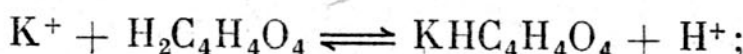
Se consideră volumul probei de 100 cm³

$126{,}90 \cdot 10^{-8} = 1{,}269 \cdot 10^{-6}\ g \cdot l^{-1} = 1{,}269 \cdot 10^{-7}\ g/100\ cm^3$.

$1{,}269 \cdot 10^{-7} \ll 10^{-4}$ (eroare absolută admisă).

7. Concentrația ionilor de potasiu dintr-o soluție este $1 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$. Se adaugă la această soluție acid tartric încît concentrația ionului tartrat să fie egală cu $1 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}$. Să se răspundă dacă se va forma un precipitat de tartrat acid de potasiu. Se dă: $P_{s(KH\ tartrat)} = 3 \cdot 10^{-4}$.

Rezolvare:



$$K^+ + H_2C_4H_4O_4 \rightleftharpoons KHC_4H_4O_4 + H^+;$$

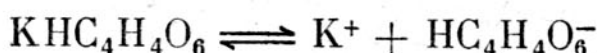
$$P_s = [K^+]\,[HC_4H_4O_6^-] = 3 \cdot 10^{-4}.$$

Din datele problemei rezultă: $[K^+]\,[HC_4H_4O_6^-] = 10^{-2} \cdot 10^{-2} = 10^{-4}$ $10^{-4} < 3 \cdot 10^{-4}$; nu se va forma precipitat.

8. La ce pH are loc precipitarea tartratului acid de potasiu, în cazul cînd concentrația acidului tartric adăugat ca precipitant este 10^{-2} m și se admite o eroare absolută la determinarea ionilor de potasiu de $2 \cdot 10^{-3}$ g. Se consideră volumul soluției-probă egal cu 100 cm³. Se dau: $K_{a_1} = 1 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_2} = 4{,}5 \cdot 10^{-5}$; $A_K = 39$; $P_{s(KH\ tartrat)} = 3 \cdot 10^{-4}$.

Rezolvare:

$$\frac{2 \cdot 10^{-3}}{100} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{1\,000}\ g;\quad \frac{2 \cdot 10^{-2}}{39}\ \text{ion-g} \cdot l^{-1}\ K^+;$$



$$KHC_4H_4O_6 \rightleftharpoons K^+ + HC_4H_4O_6^-$$

$$[HC_4H_4O_6^-] = \frac{P_s}{[K^+]} = \frac{3 \cdot 10^{-4} \cdot 39}{2 \cdot 10^{-2}} = 5{,}85 \cdot 10^{-1}\ \text{ion-g} \cdot l^{-1}$$

$K_{a_2} \ll K_{a_1}$. Se va calcula pH-ul considerînd prima constantă de disociere a acidului tartric.

$$K_{a_1} = \frac{[H^+]\,[HC_4H_4O_6^-]}{[H_2C_4H_4O_6]} = 1 \cdot 10^{-3}$$

$$[H^+] = \frac{K_{a_1}[H_2C_4H_4O_6]}{[HC_4H_4O_6^-]} = \frac{10^{-3} \cdot 10^{-2}}{5{,}85 \cdot 10^{-1}} = 1{,}71 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = 4{,}77.$$

9. În soluția de analizat se găsesc ionii de Cr(III) și de In(III), iar pH-ul soluției este 5. Să se răspundă care dintre cei doi ioni va precipita complet sub formă de hidroxid. Se dau: $A_{Cr} = 52$; $A_{In} = 115$. $P_{s(Cr)OH)_3)} = 7 \cdot 10^{-31}$; $P_{s(In(OH)_3)} = 10^{-35}$

Rezolvare:

$$S_{(Cr(OH)_3)} = \frac{P_s \cdot 10^{-npH}}{K^n_{H_2O}} = \frac{7 \cdot 10^{-31} \cdot 10^{-15}}{10^{-42}} = 7 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot l^{-1}$$

$$S_g = 7 \cdot 52 \cdot 10^{-4} = 3{,}64 \cdot 10^{-2}\ g \cdot l^{-1}\ Cr(III).$$

Se consideră volumul probei de 100 cm^3

$$S_g = 3{,}64 \cdot 10^{-3}\ g\ Cr(III) / 100\ cm^3\ \text{soluție};$$

$$S_{(In(OH)_3)} = \frac{10^{-35} \cdot 10^{-15}}{10^{-42}} = 10^{-8}\ \text{mol} \cdot l^{-1}$$

$$S_g = 115 \cdot 10^{-8}\ g \cdot l^{-1} = 1{,}15 \cdot 10^{-7}\ g\ In(III)/100\ cm^3\ \text{soluție}$$

Sensibilitatea macrobalanței $= 10^{-4}$ g.

$$3{,}64 \cdot 10^{-3} > 10^{-4} > 1{,}15 \cdot 10^{-7}.$$

Va precipita complet hidroxidul de indiu.

La acest pH, solubilitatea hidroxidului de crom este cu mult mai mare decît sensibilitatea balanței.

10. Concentrația ionilor H^+ a unei soluții este 10^{-4} ion-g $\cdot\ l^{-1}$. Să se arate care dintre ionii Fe^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+} existenți în soluție vor precipita în aceste condiții.

Se dau: $P_{s(Fe(OH)_3)} = 3{,}8 \cdot 10^{-38}$; $P_{s(Al(OH)_3)} = 2 \cdot 10^{-33}$; $P_{s(Zn(OH)_2)} = 3{,}2 \cdot 10^{-17}$; $M_{(Fe(OH)_3)} = 106{,}85$; $M_{(Al(OH)_3)} = 78$; $M_{Zn(OH)_2} = 99{,}37$.

Rezolvare:

1) Solubilitatea admisă este de 10^{-4} g/100 cm^3 soluție $= 10^{-3}\ g \cdot l^{-1}$

$$S_{Fe(OH_3)} = \frac{10^{-3}}{106{,}85} = 9{,}36 \cdot 10^{-6};\quad S_{Al(OH)_3} = \frac{10^{-3}}{78} = 1{,}28 \cdot 10^{-5};$$

$$S_{Zn(OH_2)} = \frac{10^{-3}}{99{,}37} = 1{,}01 \cdot 10^{-5}$$

$$S = \frac{P_s \cdot 10^{-npH}}{K^n_{H_2O}}; \quad 10^{-npH} = \frac{S \cdot K^n_{H_2O}}{P_s}$$

$$10^{-3pH} = \frac{9{,}36 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-42}}{3{,}80 \cdot 10^{-38}} = 2{,}46 \cdot 10^{-10} = 10^{-9{,}61}; \quad pH \geqslant 3{,}20$$

$$10^{-3pH} = \frac{1{,}28 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-42}}{2 \cdot 10^{-33}} = 6{,}40 \cdot 10^{-15} = 10^{-14{,}20}; \quad pH \geqslant 4{,}73$$

$$10^{-2pH} = \frac{1{,}01 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-28}}{3{,}2 \cdot 10^{-17}} = 3{,}16 \cdot 10^{-17} = 10^{-16{,}50}; \quad pH \geqslant 8{,}25$$

pH-ul soluției este: $-\log 10^{-4} = 4$.

La acest pH precipită complet hidroxidul de fer.

2) $$S_{Fe(OH)_3} = \frac{3{,}8 \cdot 10^{-38} \cdot 10^{-12}}{10^{-42}} = 3{,}8 \cdot 10^{-8}\ mol \cdot l^{-1} =$$
$$= 4{,}06 \cdot 10^{-7}\ g/100\ cm^3 \text{ soluție}$$

$$S_{Al(OH)_3} = \frac{2 \cdot 10^{-33} \cdot 10^{-12}}{10^{-42}} = 2 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1} = 1{,}56 \cdot 10^{-2}\ g/100\ cm^3 \text{ soluție}$$

$$S_{Zn(OH)_2} = \frac{3{,}2 \cdot 10^{-17} \cdot 10^{-8}}{10^{-28}} = 3{,}2 \cdot 10^3\ mol \cdot l^{-1} = 3{,}18 \cdot 10^2 g/100\ cm^3 \text{ soluție.}$$

La pH = 4, numai solubilitatea hidroxidului de fer este mai mică decît 10^{-4} g (sensibilitatea balanței).

11. 100 cm^3 dintr-o soluție conține 0,005452 g clorură de zinc anhidră.

a) Să se calculeze gradul de hidroliză, cunoscînd constantele parțiale de ionizare ale hidroxidului de zinc ($K_{b_1} = 4{,}40 \cdot 10^{-5}$ și $K_{b_2} = 1{,}50 \cdot 10^{-2}$).

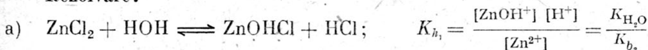
b) Care este pH-ul soluției?

c) Considerînd sensibilitatea balanței analitice egală cu 100 diviziuni/mg să se arate dacă are loc precipitarea cantitativă a hidroxidului de zinc.

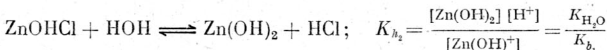
d) Să se calculeze pH-ul minim de precipitare al hidroxidului de zinc cunoscînd că: $P_{s(Zn(OH)_2)} = 3{,}2 \cdot 10^{-17}$.

Se dau: $A_{Zn} = 65{,}37$; $A_{Cl} = 35{,}457$.

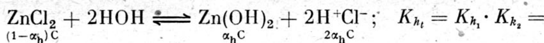
Rezolvare:



a) $$ZnCl_2 + HOH \rightleftharpoons ZnOHCl + HCl; \quad K_{h_1} = \frac{[ZnOH^+]\ [H^+]}{[Zn^{2+}]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{b_2}}$$



$$ZnOHCl + HOH \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + HCl; \quad K_{h_2} = \frac{[Zn(OH)_2]\ [H^+]}{[Zn(OH)^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{b_1}}$$



$$\underset{(1-\alpha_h)C}{ZnCl_2} + 2HOH \rightleftharpoons \underset{\alpha_h C}{Zn(OH)_2} + \underset{2\alpha_h C}{2H^+Cl^-}; \quad K_{h_t} = K_{h_1} \cdot K_{h_2} =$$

$$= \frac{[Zn(OH)_2]\ [H^+]^2}{[Zn^{2+}]} = \frac{K^2_{H_2O}}{K_{b_2} \cdot K_{b_1}}$$

$$C = \frac{0{,}05452}{136{,}284} = 4 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{K^2_{H_2O}}{K_{b_2} \cdot K_{b_1}} = \frac{2\alpha_h^2 C}{1 - \alpha_h}; \quad \frac{10^{-28}}{6{,}6 \cdot 10^{-7}} = \frac{2\alpha_h^2 \cdot 4 \cdot 10^{-4}}{1 - \alpha_h}$$

$$\frac{2\alpha_h^2}{1 - \alpha_h} = \frac{10^{-28}}{6{,}6 \cdot 10^{-7} \cdot 4 \cdot 10^{-4}} = 3{,}79 \cdot 10^{-19}$$

$$\alpha_h^2 + 1{,}89 \cdot 10^{-19} \alpha_h - 1{,}89 \cdot 10^{-19} = 0$$

$$\alpha_h = -\frac{1{,}89 \cdot 10^{-19}}{2} + \sqrt{0{,}89 \cdot 10^{-38} + 1{,}89 \cdot 10^{-19}}$$

$$0{,}89 \cdot 10^{-38} \ll 1{,}89 \cdot 10^{-19}$$

$$\alpha_h = -\frac{1{,}89 \cdot 10^{-19}}{2} + 1{,}38 \cdot 10^{-9{,}50} \text{ (se neglijează primul termen)}$$

$$\alpha_h = 1{,}38 \cdot 10^{-9{,}50} = 4{,}36 \cdot 10^{-10}.$$

b) Gradul de hidroliză fiind foarte mic se poate considera că la stabilirea echilibrului concentrația ionilor de zinc este egală cu cea inițială, iar $[Zn(OH)_2] = \frac{1}{2}[H^+]$.

$$\frac{[H^+]^3}{2[Zn^{2+}]} = \frac{K^2_{H_2O}}{K_{b_2} \cdot K_{b_1}}; \quad [H^+]^3 = \frac{8 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-28}}{6{,}60 \cdot 10^{-7}} = 1{,}21 \cdot 10^{-25}$$

$$[H^+] = 4{,}95 \cdot 10^{-9} = 10^{-8{,}31}; \quad pH = 8{,}31$$

c) Solubilitatea admisă este de 10^{-5} g/100 cm^3 soluție

$$S_{Zn(OH)_2} = \frac{10^{-4}}{99{,}37} = 1{,}01 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot l^{-1}, \text{ iar } pH = 8{,}31.$$

$$S = \frac{P_s \cdot 10^{-2pH}}{K^2_{H_2O}}; \quad S = \frac{3{,}2 \cdot 10^{-17} \cdot 10^{-16{,}62}}{10^{-28}} = 3{,}2 \cdot 10^{-5{,}62} =$$

$$3{,}2 \cdot 2{,}40 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot l^{-1} = 7{,}63 \cdot 10^{-5} \text{ g/100 cm}^3.$$

d) $$1{,}01 \cdot 10^{-6} = \frac{3{,}2 \cdot 10^{-17} \cdot 10^{-2pH}}{10^{-28}}; \quad 10^{-2pH} = 3{,}15 \cdot 10^{-18};$$

$$10^{-2pH} = 10^{-17{,}50}; \quad pH = 8{,}75.$$

Prin hidroliză, ionul de zinc nu precipită cantitativ sub formă de hidroxid de zinc. Solubilitatea hidroxidului în aceste condiții este de 7,63 ori mai mare decît cea admisă.

12. a) Să se calculeze pH-ul optim pentru separarea cantitativă a ionilor de stronțiu și de bariu dintr-un amestec, dacă se utilizează în acest scop precipitarea lor sub formă de cromați. Se va considera volumul probei de lucru egal cu 100 cm³.

b) Cîți cm³ dintr-o soluție de acetat de sodiu 4 n trebuie să se adauge la 100 cm³ dintr-o soluție de acid acetic 0,5 n pentru a se obține o soluție tampon cu acest pH?

Ce reactiv de precipitare este indicat pentru realizarea separării? Se dau: $P_{s(BaCrO_4)} = 2 \cdot 10^{-10}$; $P_{s(SrCrO_4)} = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$; $K_{a(CH_3COOH)} = 2 \cdot 10^{-5}$. $K_{a_1(H_2CrO_4)} = 1{,}8 \cdot 10^{-1}$; $K_{a_2(HCrO_4^-)} = 3{,}2 \cdot 10^{-7}$; $M_{BaCrO_4} = 253{,}34$; $M_{SrCrO_4} = 203{,}62$.

Solubilitatea admisă = 10^{-4} g/100 cm³ soluție.

Rezolvare:

a) $S_{BaCrO_4} = \dfrac{10^{-3}}{253{,}34} = 3{,}95 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} \cdot l^{-1}$; $S_{SrCrO_4} = \dfrac{10^{-3}}{203{,}62} = 4{,}91 \cdot 10^{-6}$

$$3{,}95 \cdot 10^{-6} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2pH}}{1{,}8 \cdot 10^{-1} \cdot 3{,}2 \cdot 10^{-7}}};\qquad 15{,}60 \cdot 10^{-12} = 3{,}47 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2pH}$$

$$10^{-2pH} = 4{,}50 \cdot 10^{-9};\quad pH \geqslant 4{,}18.$$

$$4{,}91 \cdot 10^{-6} = \sqrt{\frac{3{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-2pH}}{1{,}81 \cdot 10^{-1} \cdot 3{,}2 \cdot 10^{-7}}};\qquad 24{,}11 \cdot 10^{-12} = 6{,}04 \cdot 10^{2} \cdot 10^{-2pH}$$

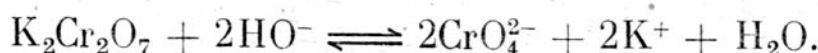
$$10^{-2pH} = 4 \cdot 10^{-14};\quad pH \geqslant 6{,}70.$$

pH-ul optim pentru precipitarea cromatului de bariu, fără să precipite cromatul de stronțiu va fi: 5,50.

b) $$[H^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]};\qquad 10^{-5{,}50} = 2 \cdot 10^{-5} \frac{\dfrac{0{,}5 \cdot 100}{100 + v}}{\dfrac{4 \cdot v}{100 + v}}$$

$$4 \cdot 10^{-0{,}50} \cdot v = 100;\quad v = \frac{100}{4 \cdot 10^{-0{,}50}} = 79{,}00\ \text{cm}^3.$$

Ca reactiv de precipitare se recomandă bicromatul de potasiu care prin hidroliză va furniza concentrația în ioni cromat suficientă pentru precipitarea cromatului de bariu, dar insuficientă pentru precipitarea cromatului de stronțiu.



$$K_2Cr_2O_7 + 2HO^- \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2K^+ + H_2O.$$

13. De cîte ori crește solubilitatea iodurii de plumb într-o soluție în care concentrația în azotat de potasiu este $2 \cdot 10^{-1}$ m? Se dă: $P_{s(PbI_2)} = 9 \cdot 10^{-9}$.

Rezolvare:

$$\mu = 1/2\sum Cz_i^2 = \frac{1}{2}(2\cdot 10^{-1} + 2\cdot 10^{-1}) = 2\cdot 10^{-1}$$

$$-\log\gamma = 0{,}505\ z_1z_2\sqrt{\mu}$$

$$-\log\gamma = 0{,}505\cdot 2\cdot 4{,}47\cdot 10^{-1} = 0{,}45;\quad \gamma = 10^{-0{,}45} = 0{,}357$$

$$P_s = [Pb^{2+}]\gamma\cdot[I^-]^2\gamma^2;\ S = \sqrt[3]{\frac{P_s}{4\cdot\gamma^3}} = \frac{\sqrt[3]{2{,}25\cdot 10^{-9}}}{0{,}357} = 3{,}67\cdot 10^{-3}\mathrm{mol\cdot l^{-1}}$$

sau: $\log S = \log S_0 + 0{,}505\cdot z_1z_2\sqrt{\mu} = \log 1{,}31\cdot 10^{-3} + 0{,}45 =$

$$-3 + 0{,}12 + 0{,}45 = -2{,}43;\ S = 1^{-2{,}43};\ S = 3{,}67\cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot l^{-1}}$$

$$S_{PbI_2} = \sqrt{\frac{P_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{9\cdot 10^{-9}}{4}} = 1{,}31\cdot 10^{-3}\ \mathrm{mol\cdot l^{-1}}$$

$$\frac{3{,}67\cdot 10^{-3}}{1{,}31\cdot 10^{-3}} = 2{,}80.$$

Solubilitatea crește de 2,80 ori.

14. Ce cantitate de hidroxid de fer (III) se dizolvă într-un litru dintr-o soluție de hidroxid de sodiu 10^{-2} n, luînd în considerare tăria ionică a soluției. Nu se formează hidroxocomplecși.
Se dă: $P_{s(Fe(OH)_3)} = 3{,}8\cdot 10^{-38}$; $M_{Fe(OH)_3} = 106{,}85$.

Rezolvare:

$$S_0 = \sqrt[4]{\frac{P_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{3{,}8\cdot 10^{-38}}{27}} = 1{,}938\cdot 10^{-10}$$

$$\mu = \frac{1}{2}(10^{-2} + 10^{-2}) = 10^{-2};\quad -\log\gamma = 0{,}505\cdot 3\cdot 0{,}1;$$

$$\gamma = 10^{-0{,}15} = 0{,}70$$

$$\log S = \log 1{,}938\cdot 10^{-10} + 0{,}505\cdot 3\cdot 10^{-1} = -10 + 0{,}285 = -9{,}564$$

$$S = 10^{-9{,}564} = 10^{0{,}436}\cdot 10^{-10} = 2{,}74\cdot 10^{-10}\ \mathrm{mol\cdot l^{-1}}$$

sau: $S = \dfrac{\sqrt[4]{\dfrac{3{,}8\cdot 10^{-38}}{27}}}{0{,}70} = \dfrac{1{,}938\cdot 10^{-10}}{0{,}70} = 2{,}76\cdot 10^{-10}\ \mathrm{mol\cdot l^{-1}}$

$$S_g = 106{,}85\cdot 2{,}76\cdot 10^{-10} = 2{,}94\cdot 10^{-8}\ \mathrm{g\cdot l^{-1}}.$$

15. Se precipită ionul de bariu, dintr-un material ce conține 80% bariu, cu o soluție de acid sulfuric, cu exces de 50%. Tăria ionică a soluției datorită excesului de precipitant este 0,012. Ce cantitate de material s-a luat în analiză? Se consideră volumul soluției 1 000 cm³. Se dă: $A_{Ba} = 137{,}34$.

Rezolvare:

Se notează: $[H_2SO_4] = C$. Se consideră disocierea totală a acidului sulfuric

$\mu = 1/2 \sum C z_i^2$; $0{,}012 = 1/2\,(4C + 2C) = 3C$; $C = 4 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1}

$4 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1} corespunde excesului de 50%.

$8 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1} = $137{,}37 \cdot 8 \cdot 10^{-3} = 1{,}0987$ g $Ba^{2+} \cdot l^{-1}$.

$\frac{1{,}0987 \cdot 100}{80} = 1{,}3734$ g material.

16. Pentru precipitarea ionilor de plumb din 40 cm^3 dintr-o soluție s-au folosit 50 cm^3 dintr-o soluție de sulfat de sodiu 10^{-1} n, asigurîndu-se astfel un exces de precipitant de 25%. Să se calculeze solubilitatea precipitatului, exprimată în grame · l^{-1}, în condițiile de precipitare date. Se ia în considerare tăria ionică creată datorită excesului de precipitant. Se dau: $P_{s(PbSO_4)} = 2 \cdot 10^{-8}$; $M_{PbSO_4} = 303{,}2$.

Rezolvare:

$[Na_2SO_4] = \frac{10^{-1}}{2} = 5 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1}

25% exces = 10 cm^3 soluție sulfat de sodiu.

$$\mu = 1/2\left(\frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 10}{90} \cdot 4 + 2\,\frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 10}{90}\right) = 0{,}0167$$

$-\log \gamma = 0{,}505 \cdot 4\sqrt{0{,}0167} = 0{,}261$

$\gamma = 10^{-0{,}261} = 0{,}548.$

$P_s = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$

$$S = \frac{P_s}{[SO_4^{2-}]\,\gamma^2} = \frac{2 \cdot 10^{-8}}{\frac{10 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{90} \cdot (0{,}548)^2} = 1{,}2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$303{,}2 \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-5} = 3{,}638 \cdot 10^{-3}$ g · l^{-1}.

17. Utilizînd datele din problema 16 să se calculeze solubilitatea sulfatului de plumb: a) fără exces de sulfat de sodiu: b) cu exces de sulfat de sodiu dar neluînd în considerare tăria ionică; c) cu exces de sulfat de sodiu ținînd seamă de tăria ionică.

Rezolvare:

a) $S = \sqrt{P_s} = \sqrt{2 \cdot 10^{-8}} = 1{,}41 \cdot 10^{-4}$ mol · l^{-1}.

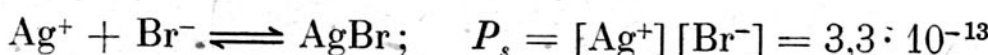
b) $$S = \frac{P_s}{[SO_4^{2-}]_{exces}} = \frac{2 \cdot 10^{-8}}{\frac{10 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{90}} = 3{,}6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

c) $S = \dfrac{P_s}{[SO_4^{2-}]\gamma^2} = 1{,}2 \cdot 10^{-5}\ \text{mol} \cdot l^{-1}$

$S_a > S_c > S_b$.

18. Să se calculeze solubilitatea bromurii de argint în prezenţa unei soluţii de amoniac: a) de concentraţie 10^{-1} m şi b) 10^{-3} m. Se dau: $P_{s(AgBr)} = 3{,}3 \cdot 10^{-13}$; $K_{i_1} = 6 \cdot 10^{-4}$; $K_{i_2} = 1{,}25 \cdot 10^{-4}$.

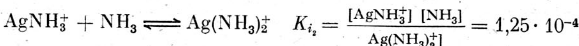
Rezolvare:



$$Ag^+ + Br^- \rightleftharpoons AgBr; \quad P_s = [Ag^+][Br^-] = 3{,}3 \cdot 10^{-13}$$



$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+ \qquad K_{i_1} = \frac{[Ag^+]\ [NH_3]}{[Ag\ NH_3^+]} = 6 \cdot 10^{-4}$$



$$AgNH_3^+ + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+ \quad K_{i_2} = \frac{[AgNH_3^+]\ [NH_3]}{Ag(NH_3)_2^+]} = 1{,}25 \cdot 10^{-4}$$

$$[Ag^+]_{total} = [Ag^+] + [AgNH_3^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

$$[Ag^+]_{total} = [Ag^+]\left(1 + \frac{[NH_3]}{K_{i_1}} + \frac{[NH_3]^2}{K_{i_1}K_{i_2}}\right)$$

$$P_s \cdot \left(1 + \frac{[NH_3]}{K_{i_1}} + \frac{[NH_3]^2}{K_{i_1}K_{i_2}}\right) = [Ag^+]_{total} \cdot [Br^-]; \quad [Ag^+] = [Br^-] = S$$

$$S = \sqrt{P_s\left(1 + \frac{[NH_3]}{K_{i_1}} + \frac{[NH_3]^2}{K_{i_1}K_{i_2}}\right)}$$

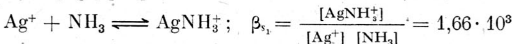
a) $S = \sqrt{3{,}3 \cdot 10^{-13}\left(1 + \dfrac{10^{-1}}{6 \cdot 10^{-4}} + \dfrac{10^{-2}}{7{,}5 \cdot 10^{-8}}\right)} = 2{,}10 \cdot 10^{-4}\ \text{mol} \cdot l^{-1}$

b) $S = \sqrt{3{,}3 \cdot 10^{-13}\left(1 + \dfrac{10^{-3}}{6 \cdot 10^{-4}} + \dfrac{10^{-6}}{7{,}5 \cdot 10^{-8}}\right)} = 2{,}30 \cdot 10^{-6}\ \text{mol} \cdot l^{-1}$.

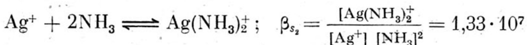
19. Cîţi cm^3 dintr-o soluţie de clorură de potasiu 10^{-2} m trebuie să se adauge la 50 cm^3 de soluţie amoniacală de azotat de argint, de concentraţie $5 \cdot 10^{-3}$ n, încît să precipite clorura de argint, dacă concentraţia în amoniac este 10^{-1} m?
Se dau: $P_{s(AgCl)} = 1 \cdot 10^{-10}$; $\beta_{s_1} = 1{,}66 \cdot 10^3$; $\beta_{s_2} = 1{,}33 \cdot 10^7$.

Rezolvare:

$$P_s = [Ag^+][Cl^-] = 10^{-10}$$



$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons AgNH_3^+; \quad \beta_{s_1} = \frac{[AgNH_3^+]}{[Ag^+]\ [NH_3]} = 1{,}66 \cdot 10^3$$



$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+; \quad \beta_{s_2} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+}{[Ag^+]\ [NH_3]^2} = 1{,}33 \cdot 10^7$$

$$[Ag^+] = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{1,33 \cdot 10^7 \cdot 10^{-2}} = 3,76 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$P_s = [Ag^+][Cl^-] = 1 \cdot 10^{-10}; \ [Cl^-] = \frac{10^{-10}}{3,76 \cdot 10^{-8}} = 2,66 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1} =$$

$$= 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/50 \text{ cm}^3$$

$$\frac{1\,000 \cdot 1,33 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 13,30 \text{ cm}^3 \text{ soluție de clorură de potasiu.}$$

20. Care este pH-ul minim de precipitare al hidroxidului de cadmiu dintr-o soluție ce conține ionul cadmiu în concentrație 10^{-2} m și anionul clor în concentrație 1 m?
Se dau: $P_{s(Cd(OH)_2)} = 1 \cdot 10^{-14}$; $\beta_{i(CdCl_4^{2-})} = 9 \cdot 10^{-3}$.

Rezolvare:

$$\beta_i = \frac{[Cd^{2+}]\ [Cl^-]^4}{[CdCl_4^{2-}]} = 9 \cdot 10^{-3}.$$

Concentrația ionului de Cl^- este de 100 ori mai mare decît concentrația cationului de cadmiu, deci se poate considera că ionul de cadmiu a trecut practic total în complex. Deci:

$$[CdCl_4^{2-}] = 10^{-2}; \ [Cl^-] = 1 - 4 \cdot 10^{-2} = 9,6 \cdot 10^{-1} \text{ ion-g} \cdot l^{-1}$$

$$[Cd^{2+}] = \frac{9 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2}}{(9,6)^4 \cdot 10^{-4}} = 1,06 \cdot 10^{-4}$$

$$P_{s(Cd(OH)_2)} = [Cd^{2+}][HO^-]^2 = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$[HO^-]^2 = \frac{10^{-14}}{1,06 \cdot 10^{-4}} = 9,434 \cdot 10^{-11}; \ [HO^-] = \sqrt{94,34 \cdot 10^{-12}} = 9,7 \cdot 10^{-6}$$

$$pOH = 6 - \log 9,71 = 5,01; \quad pH = 14 - 5,01 = 8,99.$$

21. Să se calculeze solubilitatea iodurii de plumb: a) în apă distilată și b) într-o soluție de azotat de calciu $5 \cdot 10^{-1}$ m.
Se dau: $P_{s(PbI_2)} = 9 \cdot 10^{-9}$; $\beta_{i(CdI_4^{2-})} = 5 \cdot 10^{-7}$.

Rezolvare:

a) $S_{PbJ_2} = \sqrt[3]{\frac{9 \cdot 10^{-9}}{4}} = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$

b) $\mu = 1/2\,(5 \cdot 10^{-1} \cdot 4 + 2 \cdot 5 \cdot 10^{-1}) = 1,5$

$$\log S = \log S_0 + 0,505\, z_1 z_2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

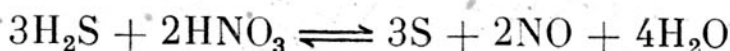
$$\log S = \log 1,31 \cdot 10^{-3} + 1,01 \frac{\sqrt{1,5}}{1 + \sqrt{1,5}} = -3 + 0,12 + 0,556 = -2,324$$

$$S = 10^{-2,234} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

22. Să se calculeze solubilitatea sulfurii de bismut: a) în apă și b) într-o soluție de acid azotic 10^{-2} m. Se dau: $P_{s(Bi_2S_3)} = 2 \cdot 10^{-72}$; $E^0_{NO_3^-/NO} = 0{,}960$ V; $E^0_{S/H_2S} = 0{,}137$ V.

Rezolvare:

$$S_{H_2O} = \sqrt[5]{\frac{P_s}{4 \cdot 27}} = \sqrt[5]{\frac{2 \cdot 10^{-72}}{4 \cdot 27}} = 1{,}793 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$



$$3H_2S + 2HNO_3 \rightleftharpoons 3S + 2NO + 4H_2O$$

$$S = \sqrt[5]{\frac{2 \cdot 10^{-72}}{4 \cdot 27}\left(1 + 10^{\frac{2(0{,}960-0{,}137)}{0{,}059}} \cdot \frac{[NO_3^-]}{[NO]}\right)^3}; \quad [NO] = 1;$$

$$S = \sqrt[5]{\frac{10^{-72}}{54}(1 + 10^{25{,}9})^3}; \text{ Se neglijează 1 față de } 10^{25{,}9}$$

$$S = \sqrt[5]{0{,}093 \cdot 10^5} = 6{,}22 \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

b. **Probleme și aplicații propuse**

1. De cîte ori scade solubilitatea carbonatului de calciu dacă pentru precipitare s-a adăugat un exces de 100% carbonat de amoniu, iar cantitatea stoechiometrică corespunde la 10 cm³ soluție carbonat de amoniu 10^{-1} n. Nu se ia în considerare tăria ionică. Volumul final al soluției este de 50 cm³.

Se dă: $P_{s(CaCO_3)} = 4{,}9 \cdot 10^{-9}$

R. 142,85 ori.

2. Ce cantitate de sulfat de bariu se dizolvă într-un litru de soluție saturată de sulfat de calciu?

Se dau: $P_{s(BaSO_4)} = 1 \cdot 10^{-10}$; $P_{s(CaSO_4)} = 6 \cdot 10^{-5}$; $M_{BaSO_4} = 233{,}34$

R. $3{,}01 \cdot 10^{-6}$ g.

3. Cum se va regla pH-ul unei soluții ce conține ioni de calciu și ioni de bariu încît să se realizeze separarea acestor ioni prin precipitare sub formă de oxalați. Se dau:

$P_{s(CaC_2O_4)} = 2 \cdot 10^{-9}$; $P_{s(BaC_2O_4)} = 1{,}7 \cdot 10^{-7}$; $M_{CaC_2O_4} = 128$;

$M_{BaC_2O_4} = 225{,}30$; $K_{a_1(H_2C_2O_4)} = 5{,}9 \cdot 10^{-2}$; $K_{a_2(H_2C_2O_4)} = 6{,}4 \cdot 10^{-5}$

R. $3{,}32 < pH < 4{,}68$.

4. a) În ce condiții de pH se poate realiza separarea aluminiului de magneziu dintr-un aliaj, utilizînd metoda precipitării cu amestec tampon (amoniac + clorură de amoniu) b) care este raportul volumelor de soluție amoniac $2 \cdot 10^{-1}$ m și de clorură de amoniu $2 \cdot 10^{-1}$ m necesar

pentru obținerea tamponului cu pH-ul optim de separare? Se dau: $A_{Al} = 27$; $A_{Mg} = 24,32$;

$$P_{s(Al(OH)_3)} = 2 \cdot 10^{-33};\ P_{s(Mg(OH)_2)} = 5,5 \cdot 10^{-12};\ K_{b(NH_3)} = 2 \cdot 10^{-5}$$

R. a) $4,73 < pH < 10,75$; b) pentru $pH = 8 \Rightarrow v_{NH_3}/v_{NH_4Cl} = 5 \cdot 10^{-2}$.

5. Care poate fi concentrația ionilor de hidrogen dintr-o soluție ce conține ioni de zinc și de cadmiu încît la barbotarea de hidrogen sulfurat să precipite numai ionul de cadmiu? Se consideră solubilitatea molară egală cu 10^{-4}. Se dau:

$$P_{s(CdS)} = 7 \cdot 10^{-28};\ P_{s(ZnS)} = 1 \cdot 10^{-25};\ K_{a_1(H_2S)} = 1 \cdot 10^{-7};\ K_{a_2(H_2S)} = 1 \cdot 10^{-15}.$$

R. $3,20 \cdot 10^{-3} < [H^+] < 3,78 \cdot 10^{-2}$.

6. Constanta de instabilitate totală a ionului complex $Co(NH_3)_6^{3+}$ este $6 \cdot 10^{-36}$. La ce pH are loc precipitarea hidroxidului de cobalt (III) dintr-o soluție în care concentrația ionului de cobalt (III) este 10^{-2} m, iar concentrația amoniacului 1 m? Se dă: $P_{s(Co(OH)_3)} = 2,54 \cdot 10^{-43}$.

R. $12,21 < pH$.

7. Să se calculeze concentrația ionilor de potasiu, de argint și de clor dintr-o soluție 1 n de K $AgCl_2$. Se dă: $\beta_{i(AgCl_2^-)} = 2,3 \cdot 10^{-6}$.

R. 1; $8,3 \cdot 10^{-3}$; $1,66 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1}.

8. Să se calculeze solubilitatea sulfatului de bariu: a) în apă și b) într-o soluție de complexon III 10^{-1} m, la $pH = 10$. Se dau:

$$P_{s(BaSO_4)} = 1 \cdot 10^{-10};\ \beta_{s(BaY^{2-})} = 5,76 \cdot 10^7;\ \alpha_H = 2,82 \text{ (la } pH = 10)$$

R. a) $1 \cdot 10^{-5}$ mol · l^{-1} b) $1,41 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1}.

9. Care este relația dintre energia liberă în amestecul apă-alcool etilic (ΔG_2) și energia liberă în apă (ΔG_1), știind că constanta dielectrică a amestecului (ε_2) este 1/3 din constanta dielectrică a apei (ε_1)? Se consideră razele ionilor precipitatului în cele două cazuri aproximativ egale ($r_1 = r_2$).

R. $\Delta G_2 = 3\Delta G_1$.

10. Cum variază solubilitatea unui electrolit binar în doi solvenți pentru care coeficienții de distribuție a celor doi ioni sînt: $5 \cdot 10^{-1}$ și respectiv $6 \cdot 10^{-1}$?

R. $S_1/S_2 = 5/6$.

3.3.2. Impurificarea precipitatelor

Determinările cantitative necesită obținerea de precipitate pure, astfel ca gradul de impurificare să nu depășească anumite limite admise în analiză. Precipitatele utilizate în dozările gravimetrice pot fi conta-

minate cu diferite alte substanțe (ioni, molecule ș.a.) care se găsesc sau iau naștere în soluția unde au loc reacțiile de precipitare.

Pentru a micșora cît mai mult posibil erorile ce pot interveni într-o analiză este necesar să se cunoască cauzele și mecanismele impurificării.

În general, contaminarea precipitatelor poate avea loc prin coprecipitare la suprafața precipitatului și prin cristalizare izomorfă.

Termenul de *coprecipitare* presupune contaminarea unui precipitat cu substanțe care în mod normal sînt solubile în mediul de reacție.

Precipitatul care reține impuritățile poartă numele de precipitat primar (colector, transportor), iar substanța coprecipitată se numește impuritate (trasor).

Coprecipitarea poate să aibă loc în timpul precipitării sau ulterior, în timpul cît precipitatul primar format rămîne în contact cu soluția (postprecipitare).

La baza impurificării prin coprecipitare stă un proces de *sorbție*, datorită reactivității suprafeței fazei solide. Procesul este reversibil, existînd un echilibru dinamic între două procese contrare, de adsorbție și de desorbție.

Capacitatea de adsorbție a unui solid este caracterizată prin coeficientul de adsorbție, care reprezintă cantitatea de substanță adsorbită pe unitatea de masă a adsorbantului.

Coprecipitare la suprafața precipitatelor

La suprafața precipitatelor primare pot fi adsorbite substanțele sub formă 1) de ioni, 2) de perechi ionice sau 3) de molecule.

Se cunosc relații de dependență între cantitatea adsorbită și diferiți parametri (concentrația impurității, aria adsorbantului, temperatura, natura ionilor adsorbiți, condițiile de precipitare ș.a.), dintre care rămîne ca foarte important concentrația în impuritate, deoarece ceilalți factori pot fi menținuți oarecum constanți.

1) *Adsorbția ionilor* depinde în primul rînd de concentrația acestora în soluție și este caracterizată de relația *Fajans* și *Frankenburger*

$$q = k \ln \frac{C_i}{C_0},$$

în care:

- q este concentrația sau cantitatea de ioni adsorbiți (moli, mmoli, grame, miligrame) pe unitatea de masă a adsorbantului;
- k — constantă;
- C_i — concentrația ionilor din soluție la o anumită valoare a lui q;
- C_0 — concentrația ionilor pentru $q = 0$.

2) *Adsorbția de perechi ionice* sau adsorbția echivalentă se caracterizează prin aceea că, numărul de cationi adsorbiți este echivalent cu numărul de anioni. În acest caz este aplicată regula de adsorbție a lui *Freundlich*, după care:

$$q = kC^a, \tag{17}$$

unde:

q este concentrația sau cantitatea de ioni adsorbiți;
C — concentrația perechilor ionice din soluție;
k și a — constante.

3) În cazul *adsorbției moleculelor* în soluții foarte diluate, *Langmuir* propune o relație aproximativă de forma:

$$q = kC_m, \tag{18}$$

în care:

q este concentrația sau cantitatea de substanță adsorbită;
C_m — concentrația moleculelor din soluție;
k — constantă.

Coprecipitare izomorfă (formare de cristale mixte sau soluții solide).
Substanțele cu rețele cristaline asemănătoare (izomorfe) cristalizează simultan formînd cristale mixte (soluții solide). Impurificarea cu o substanță izomorfă cu precipitatul primar are loc prin încorporarea ordonată a impurității în rețeaua cristalină a precipitatului.

Cantitatea de impuritate coprecipitată, ca rezultat al formării cristalelor mixte, depinde de natura chimică a ionilor corpecipitați și de condițiile de precipitare. Un rol important în coprecipitarea izomorfă îl joacă concentrațiile relative ale impurităților și ale ionilor care sînt precipitați. Distribuția impurității în precipitat poate fi omogenă sau eterogenă (logaritmică). De obicei, la începutul formării precipitatului există o distribuție eterogenă, iar prin maturarea precipitatului au loc transformări structurale ce restabilesc aranjamente mai ordonate ale impurității în interiorul cristalelor, încît cristalele devin omogene.

Legea de distribuție omogenă se exprimă prin relația:

$\frac{x}{y} = D\frac{a-x}{b-y}$ sau: $\frac{x}{a-x} = D\frac{y}{b-y}$ care pentru valori foarte mici ale lui x și y, devine: $\frac{x}{a} = D\frac{y}{b}$, (19)

în care:

x și y sînt cantitățile sau concentrațiile de impuritate și, respectiv, de substanță primară din precipitat;
a și b — cantitățile sau concentrațiile de impuritate și, respectiv, de substanță primară din soluție;
D — coeficient de distribuție omogenă.

Relația care exprimă distribuția eterogenă a impurităților este următoarea:

$$\log \frac{I_0}{I_f} = \lambda \log \frac{P_0}{P_f}, \quad (20)$$

în care:

I_0 și I_f sînt cantitatea sau concentrația inițială și finală a impurității în soluție;
P_0 și P_f — cantitatea sau concentrația inițială și finală a substanței primare în soluție;
λ — coeficient de distribuție logaritmică.

Coeficienții de distribuție (D și λ) dau indicații asupra separărilor prin precipitare. Dacă coeficienții de distribuție sînt mai mari ca unitatea, înseamnă că are loc concentrarea impurităților în precpitatul primar; iar pentru D și λ mai mici decît unitatea, impuritatea este concentrată în soluție.

Precipitările gravimetrice reclamă coeficienți de distribuție cît mai mici, pentru realizarea unor precipitate cît mai pure.

Reducerea impurităților precipitatelor necesită respectarea strictă a condițiilor recomandate de metoda de lucru, iar pentru îndepărtarea lor se utilizează spălarea, cînd sînt practic eliminate impuritățile coprecipitate la suprafață și dizolvarea urmată de reprecipitare, pentru îndepărtarea impurităților din interiorul precipitatelor.

a. Probleme și aplicații rezolvate

1. La precipitarea ionilor de bariu dintr-o soluție ce conține și ioni de fer (III), s-au obținut 0,5078 g sulfat de bariu impur. Determinîndu-se (după dezagregarea sulfatului de bariu) ferul (III) existent ca impuritate s-au obținut 0,0036 g Fe_2O_3. a) Care este conținutul procentual de impuritate raportat la cantitatea de sulfat de bariu. b) Ce eroare procentuală s-ar fi făcut la determinarea bariului dacă nu se lua în considerare impurificarea? Se dau: $A_{Fe} = 55,85$; $A_{Ba} = 137,34$.

Rezolvare:

a) $\frac{0,0036 \cdot 111,70}{159,70} = 0,0025$ g Fe(III); $\frac{0,0025 \cdot 100}{0,5078} = 0,49\%$

b) 0,5078 — 0,0036 = 0,5042 g $BaSO_4$ pur

$\frac{137,34 \cdot 0,5078}{233,34} = 0,2989$ g Ba^{2+} (rezultat incorect)

$\frac{137,34 \cdot 0,5042}{233,34} = 0,2968$ g Ba^{2+} (rezultat corect)

$$e_a = 0,2989 - 0,2968 = 0,0021 \text{ g}$$

$$e_r = 100 \frac{0,0021}{0,2968} = 0,71\%.$$

2. Să se determine cantitatea reală de ioni de potasiu dintr-o clorura de potasiu ce conține 1,00% ioni de sodiu, știind că pentru analiza impurității s-au folosit 0,1327 g clorură de potasiu impură. Se dau: $A_K = 39$; $A_{Cl} = 35,457$; $A_{Na} = 23$.

Rezolvare:

$$\frac{58,457 \cdot 1}{23} = 2,54\% \text{ NaCl}$$

$$\frac{0,1327 \cdot 2,54}{100} = 0,0034 \text{ g NaCl}$$

$$0,1327 - 0,0034 = 0,1293 \text{ g KCl}$$

$$\frac{39 \cdot 0,1293}{74,457} = 0,0677 \text{ g } K^+.$$

3. În figura 3.1. se dau curbele după care are loc coprecipitarea ionului de Mn(II) pe sulfat bazic de staniu, știind că precipitarea sulfatului bazic de staniu s-a făcut lent prin hidroliza ureei.

a) Să se explice curbele și să se calculeze raporturile [I]/[P] în cele trei cazuri, dacă se consideră că ionul de staniu a precipitat în proporție de 100%. Concentrațiile inițiale în soluție sînt:

$$[Mn^{2+}] = 10^{-3} \text{ m} \quad \text{și} \quad [Sn^{2+}] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ m}.$$

b) Utilizînd curba de la 76°C (distribuție logaritmică) să se calculeze coeficientul λ.

Rezolvare:

a) Curba de la temperatura de 76°C este caracteristică pentru sistemele în care se formează cristale mixte anormale, iar coeficientul de distribuție este mic.

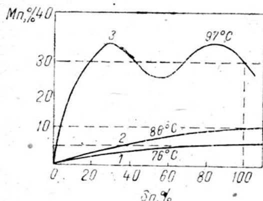


Fig. 3.1. Coprecipitarea ionului de mangan (II) pe sulfat bazic de staniu.

Curbele de la 86° și 97°C corespund unor ocluziuni ale impurității în interiorul precipitatului de sulfat bazic de staniu.

$$1) \; \frac{[I]}{[P]} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 6 \cdot 10^{-3}} = \frac{5}{600} = 0,0083$$

$$2) \; \frac{[I]}{[P]} = \frac{10 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 6 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{60} = 0,0167$$

$$3) \; \frac{[I]}{[P]} = \frac{27 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 6 \cdot 10^{-3}} = \frac{27}{600} = 0,0450$$

b) $\log \frac{I_0}{I_f} = \lambda \log \frac{P_0}{P_f}$

$\lambda = \log \frac{100}{94} \Big/ \log \frac{100}{30}$

$\lambda = \frac{\log 1,06}{\log 3,33} = \frac{0,025}{0,522} = 0,0479.$

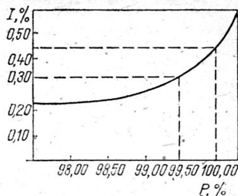


Fig. 3.2. Curba distribuţiei neomogene a impurităţii I în precipitatul P.

4. Un precipitat P este impurificat prin coprecipitare izomorfă cu impuritatea I. Curba distribuţiei neomogene este dată în figura 3.2. a) Din datele prezentate în această curbă de distribuţie să se calculeze două valori pentru λ şi să se prezinte λ_m. b) Să se calculeze eroarea procentuală datorită impurificării pentru o precipitare a substanţei primare în proporţie de 99,90%, cunoscînd că s-au obţinut 0,1520 g de precipitat pur, iar cantitatea de impuritate este 0,0098 g.

Rezolvare:

a) $\log \frac{I_0}{I_f} = \lambda \log \frac{P_0}{P_f}$

$\log \frac{100}{99,70} = \lambda \log \frac{100}{0,50}$

$2 - 1,9987 = \lambda \cdot (2 + 0,3)$

$\lambda = \frac{1,3 \cdot 10^{-3}}{2,3} = 5,65 \cdot 10^{-4}$

$\log \frac{100}{99,55} = \lambda \log \frac{100}{0,10}$

$\lambda = \frac{2 - 1,998}{3} = 6,6 \cdot 10^{-4}$

$\lambda_m = \frac{5,65 \cdot 10^{-4} + 6,6 \cdot 10^{-4}}{2} = 6,125 \cdot 10^{-4}$

b) $\frac{0,1520 \cdot 99,90}{100} = 0,1518$ g

$\frac{0,0098 \cdot 0,45}{100} = 4 \cdot 10^{-5}$ g.

Rezultatele nu vor fi afectate, dacă cîntărirea se face la balanţă macroanalitică, deoarece $4 \cdot 10^{-5}$ g $< 10^{-4}$ g (sensibilitatea balanţei).

$e_r = 100 \frac{4 \cdot 10^{-5}}{0,1518} = 2,64 \cdot 10^{-2}$ %.

5. La precipitarea ionilor sulfat cu o soluție de clorură de bariu dintr-o soluție ce conține ioni azotat, precipitatul de sulfat de bariu se impurifică prin coprecipitarea inilor azotat.

Să se arate că rezultatul la determinarea bariului va fi mai mare decît cel real. Se dau: $A_{Ba} = 137,34$; $M_{BaSO_4} = 233,34$.

Rezolvare:

Se notează: a = cantitatea de sulfat de bariu pur:

b = cantitatea de impuritate;

$a + b$ = cantitatea de sulfat de bariu impurificat,

$$e_a = \frac{(a + b)\ 233,34}{137,34} - \frac{a \cdot 233,34}{137,34} = \frac{b \cdot 233,34}{137,34}$$

$$e_r = 100\ \frac{b \cdot 233,34}{137,34} \bigg/ \frac{a \cdot 233,34}{137,34} = 100 \frac{b}{a}\ \%.$$

6. Ce cantitate de aliaj fero-crom ce conține 2% carbon s-a luat în analiză, dacă ferul s-a precipitat ca hidroxid de fer, utilizînd hidroxid de sodiu în mediu oxidant. După calcinare s-au obținut 0,0684 g oxid de fer impurificat cu ioni de sodiu. Procentul de ioni de sodiu raportat la cantitatea de oxid de fer este de 5%. Să se calculeze cantitățile de fer și de crom din aliaj, știind că raportul grame Fe/ grame Cr = 2/3. Se dau: $A_{Fe} = 55,85$; $A_{Cr} = 52$.

Rezolvare:

$$\frac{0,0684 \cdot 5}{100} = 3,42 \cdot 10^{-3}\ \text{g}\ Na^+$$

$$0,0684 - 0,0034 = 0,0650\ \text{g}\ Fe_2O_3\ \text{pur}$$

$$\frac{111,70 \cdot 0,0650}{159,70} = 0,0455\ \text{g Fe.}$$

Se notează: x = mărimea probei; y = cantitatea de crom;

$$\begin{cases} 0,0455 + \dfrac{2x}{100} + y = x \\ \dfrac{0,0455}{y} = \dfrac{2}{3}; \quad y = \dfrac{0,1365}{2} = 0,0683\ \text{g Cr} \end{cases}$$

$$0,0455 + 0,0683 + \frac{x}{50} = x$$

$$5,69 = 49\ x; \quad x = \frac{5,69}{49} = 0,1161\ \text{g probă.}$$

7. Se cîntăresc 0,1025 g iodură de argint care a fost precipitată dintr-o soluție ce conține 0,0031 g ioni de clor. După precipitarea iodurii s-a constatat că ionul de clor a coprecipitat practic total. Care este conținutul în ioni de iod al amestecului? Se dau: $A_{Ag} = 107,86$; $A_I = 126,90$; $A_{Cl} = 35,457$.

Rezolvare:

$$\frac{0,0031 \cdot 143,317}{35,457} = 0,0125 \text{ g AgCl}$$

$$0,1025 - 0,0125 = 0,0900 \text{ g AgI}$$

$$\frac{126,90 \cdot 0,0900}{234,76} = 0,0486 \text{ g I}^-$$

$$0,0486 + 0,0031 = 0,0517 \text{ g } (\text{I}^- + \text{Cl}^-)$$

$$\frac{0,0486 \cdot 100}{0,0517} = 94\% \text{ I}^- \text{ și } \frac{0,0031 \cdot 100}{0,0517} = 6,00\% \text{ Cl}^-.$$

b. Probleme și aplicații propuse

1. La impurificarea a 0,4660 g sulfat de bariu cu ioni de fer (III), coeficientul de distribuție omogenă *D* a fost 2,20. a) Să se calculeze cantitatea de fer reținută în precipitat, știind că în soluție au existat 0,0017 g fer (III). b) La ce valoare a lui *D* se poate considera că precipitatul de sulfat de bariu este practic pur?

Precipitarea bariului este în proporție de 99,70%.

R. a) 1,697 mg; b) $2,05 \cdot 10^{-4}$.

2. Se precipită ionul de bariu sub formă de cromat, dintr-o soluție ce conține și ioni de radiu. Distribuția ionilor de radiu în precipitatul de cromat de bariu este neomogenă. a) Care este coeficientul de distribuție logaritmică λ, știind că ionul de bariu este precipitat în proporție de 22,10%, iar radiul coprecipitat în proporție de 75,70%? Care este valoarea coeficientului de distribuție omogenă *D* pentru condițiile date?

R. 5,74; 10,98.

3. Se dau în graficul din figura 3.3, trei curbe de distribuție logaritmică. Folosind datele din grafic să se calculeze valorile coeficientului de distribuție logaritmică (λ).

R. 1) 0,114; 2) 0,516; 3) 1,000.

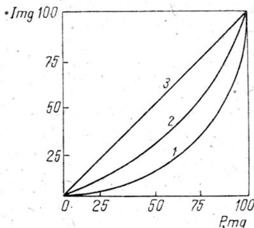


Fig. 3.3. Curbe de distribuție logaritmică.

4. La determinarea ionului de clor, sub formă de clorură de argint, se obţin 0,1507 g precipitat impurificat cu clorură de sodiu. Ce cantitate de clorură de sodiu a fost coprecipitată, dacă eroarea la determinare a ionului de clor a fost de 1,21%? Se dau: $A_{Cl} = 35,457$; $A_{Ag} = 107,86$; $A_{Na} = 23$.

R. 0,0018 g.

5. Ce eroare procentuală se introduce la determinarea calciului sub formă de oxalat, dacă nu se ia în considerare coprecipitarea oxalatului de magneziu, ştiind că s-au obţinut 0,2000 g oxalat de calciu impur, iar cantitatea de ioni de magneziu reţinută a fost de 0,0010 g? Se dau: $A_{Ca} = 40$; $A_{Mg} = 24,32$; $M_{CaC_2O_4} = 128$; $M_{MgC_2O_4} = 112,32$.

R. 2,36 %.

3.4. FILTRAREA ŞI SPĂLAREA PRECIPITATELOR

Operaţia prin care se realizează separarea unor faze diferite cu ajutorul materialelor poroase poartă numele de filtrare. În analiza gravimetrică, prin filtrare se înţelege separarea cantitativă a unei faze solide (precipitat) de o fază lichidă (soluţie).

Viteza filtrării depinde de o serie de factori ca: 1) aria filtrantă utilă, 2) presiunea exercitată la suprafaţa stratului filtrant, 3) volumul şi densitatea fazei lichide, 4) rezistenţa materialului filtrant, 5) coeficientul de viscozitate al fazei lichide, 6) temperatura, 7) structura cristalină şi dimensiunile granulelor fazei solide, 8) forţele de frecare din interiorul precipitatului ş.a.

O parte dintre aceşti factori sînt redaţi de o relaţie matematică, stabilită pe baza analogiei procesului de filtrare cu acel al curgerii lichidelor prin tuburi capilare, considerînd materialul poros prin care se face filtrarea un sistem policapilar.

Ecuaţia *Poiseuille* redă dependenţa existentă între viteza de curgere a unui lichid printr-un capilar şi unii dintre parametrii amintiţi mai sus.

$$v = \frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi r^4 P}{8\eta l}, \quad (1)$$

în care:

- v este viteza de curgere;
- V — volumul de lichid ce trece prin capilar;
- t — timpul de curgere;
- r — raza tubului capilar;
- P — presiunea exercitată;
- η — coeficientul de viscozitate al lichidului;
- l — lungimea capilarului.

Suprafața de filtrare a materialului poros va fi egală cu:

$$S = n\pi r^2.$$

în care:

S este suprafața filtrului;
n — numărul porilor (capilarelor);
r — raza medie a porilor.

Pentru un filtru (sistem policapilar), viteza de filtrare este dată de relația:

$$v = n\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{Sr^2P}{8\eta l}.$$

Dacă se notează prin L, porozitatea stratului de filtrare ($\sum l_i$) și prin k, constanta de filtrare ($1/8\,\eta$) a unui lichid de o anumită viscozitate, viteza de filtrare poate fi aproximată satisfăcător cu ajutorul expresiei:

$$v = k\frac{Sr^2P}{L}. \qquad (2)$$

Mărimea porilor suprafețelor filtrante se alege în concordanță cu dimensiunile particulelor precipitatului.

Spălarea precipitatelor se face cu scopul de a îndepărta impuritățile reținute la suprafața precipitatelor și de către masa filtrantă.

Compoziția lichidelor de spălare se alege în general în funcție de solubilitatea și de structura precipitatului. Astfel precipitatele cristaline foarte greu solubile se pot spăla cu apă distilată fierbinte (dacă solubilitatea permite) sau cu apă rece; precipitatele coloidale sînt spălate cu soluții de electroliți pentru evitarea peptizării. Electroliții dizolvați în lichidele de spălare se aleg în așa fel încît ulterior să se poată îndepărta din precipitat (la uscare sau calcinare). Precipitatele cu solubilitate medie sînt spălate cu soluții diluate ce conțin reactivul precipitant ș.a.

La spălarea precipitatelor se au în vedere o sumă de reguli, astfel ca spălarea să realizeze îndepărtarea impurităților fără să afecteze solubilitatea precipitatului primar;

— lichidele de spălare să nu folosească solvenți sau soluții care ar putea dizolva parțial precipitatul;

— volumul total de lichid de spălare utilizat să fie cît mai mic și fracționat în volume mici, repetînd astfel spălarea de un anumit număr de ori;

— volumul lichidului de spălare și numărul spălărilor depinde de solubilitatea și de natura precipitatului, precum și de sensibilitatea balanței analitice cu care se face cîntărirea.

Pentru a calcula volumul de lichid de spălare necesar reducerii impurităților adsorbite sub limita indicată de exactitatea cîntăririi se utilizează relația lui *Oslwald*:

$$C_n = C_0\left(\frac{v}{V+v}\right)^n, \qquad (3)$$

în care:

C_n este concentrația în impuritate rămasă în precipitat după n spălări;
C_0 — concentrația inițială în impuritate;
v — volumul de soluție rămas în precipitat și în filtru după fiecare spălare;
V — volumul lichidului de spălare folosit la fiecare spălare.

O spălare corectă a precipitatelor se face întrebuințînd la fiecare spălare un volum de soluție nu prea mare, împărțit în mai multe fracțiuni și după fiecare spălare se scurge lichidul de spălare, pe cît este posibil aproape complet.

a. Probleme și aplicații rezolvate

1. Să se indice care sînt condițiile de precipitare ale ionului de bariu ca sulfat, încît viteza de filtrare a precipitatului să fie cît mai mare.

Rezolvare:

Viteza de filtrare crește atunci cînd:

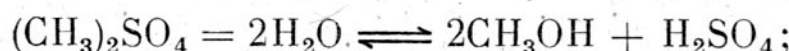
— raza particulelor precipitatului este mare, deci la obținerea de precipitate macrocristaline;

— coeficientul de viscozitate este mic, deci filtrare la cald;

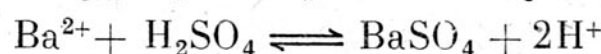
— suprafața filtrantă utilă este mare.

Sulfatul de bariu este un precipitat, care în funcție de condițiile de precipitare, poate fi micro sau macrocristalin. Pentru a se obține cristale cît mai mari se cere ca precipitarea să aibă loc lent. De aceea se va precipita la cald, în mediu acid, cu soluții calde și diluate de precipitant. În aceste condiții se vor forma puține nuclee (germeni de cristalizare) care, în timpul maturării precipitatului, vor crește datorită echilibrelor de dizolvare a cristalelor mici și de creștere a celor mari. Se indică precipitarea lentă din mediu omogen, prin hidroliza în mediul de reacție a:

— sulfatului de metil sau a sulfatului de etil,

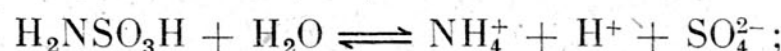


$$(CH_3)_2SO_4 = 2H_2O \rightleftharpoons 2CH_3OH + H_2SO_4;$$

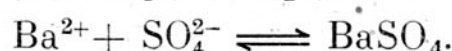


$$Ba^{2+} + H_2SO_4 \rightleftharpoons BaSO_4 + 2H^+$$

— acidului sulfamic,



$$H_2NSO_3H + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + H^+ + SO_4^{2-};$$



$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4.$$

Deoarece solubilitatea precipitatului nu este foarte mică, filtrarea se face la rece, spălîndu-se precipitatul cu o soluție diluată de acid sulfuric.

2. Care sînt condițiile de precipitare ale ionului de aluminiu sub formă de hidroxid și de filtrare a hidroxidului?

Rezolvare:

Hidroxidul de aluminiu este un precipitat coloidal care se obține, de obicei, prin precipitare cu soluție de amoniac în mediu de clorură de amoniu. Pentru coagulare este necesar ca precipitarea să se facă la cald și în prezența unui electrolit. Se folosesc în acest scop sărurile de amoniu care sînt îndepărtate prin volatilizare la calcinarea precipitatului.

În condiții de precipitare din mediu omogen sau din amestec de solvenți, se reușește obținerea unui precipitat microcristalin care reține o concentrație mică în impurități și se filtrează mult mai ușor.

Astfel se propun ca agenți de precipitare săruri care prin hidroliză generează lent pH-ul optim de precipitare al hidroxidului de aluminiu ca: cianura de potasiu, tiosulfatul de sodiu ș.a., precum și precipitarea prin barbotare de amoniac gaz.

Coeficientul de viscozitate al soluțiilor coloidale este mare și de aceea filtrarea precipitatului de hidroxid de aluminiu se face la temperatura de 80—90°C, iar spălarea se face cu o soluție diluată de azotat de amoniu, la temperatura de fierbere.

3. Cum variază viteza de filtrare a unui precipitat, dacă raza porilor filtrului crește de trei ori, ceilalți factori rămînînd constanți?

Rezolvare:

$$v_1 = k\frac{Sr^2P}{L}; \quad v_2 = k\frac{S(3r)^2P}{L}; \quad \frac{v_2}{v_1} = 9.$$

4. De cîte ori scade viteza de filtrare a unui precipitat dacă suprafața utilă a filtrului se micșorează de la 35 cm² la 20 cm², ceilalți factori rămînînd constanți?

$$v_1 = k\frac{35\cdot r^2P}{L}; \quad v_2 = k\frac{20r^2P}{L}; \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{35}{20} = 1{,}75 \text{ ori}.$$

5. Ce cantitate de fosfat de magneziu și de amoniu cristalizat se dizolvă la spălarea cu 50 cm³ de apă distilată, dar la spălarea cu 50 cm³ de soluție de clorură de magneziu 10^{-2} m? Se dau:

$$M_{MgNH_4PO_4\cdot 6H_2O} = 245{,}30; \quad P_{s(MgNH_4PO_4\cdot 6H_2O)} = 2{,}50\cdot 10^{-13}.$$

Rezolvare:

$$S_1 = \sqrt[3]{P_s} = \sqrt[3]{250\cdot 10^{-15}} = 6{,}30\cdot 10^{-5}\ \text{mol}\cdot \text{l}^{-1} =$$
$$= 3{,}15\cdot 10^{-6}\ \text{mol}\cdot/50\ \text{cm}^3 = 7{,}73\cdot 10^{-4}\ \text{g}/50\ \text{cm}^3.$$

$$S_2 = \frac{P_s}{[Mg^{2+}]} = \frac{2{,}50 \cdot 10^{-13}}{10^{-2}} = 2{,}50 \cdot 10^{-11}\ mol \cdot l^{-1} =$$

$$= 1{,}25 \cdot 10^{-12}\ moli/50\ cm^3 = 3{,}07 \cdot 10^{-10}\ g/50\ cm^3.$$

$\frac{S_1}{S_2} = \frac{7{,}73 \cdot 10^{-4}}{3{,}07 \cdot 10^{-10}} = 2{,}52 \cdot 10^6$. Prin spălare cu o soluție ce conține un ion comun (ionul de magneziu) solubilitatea precipitatului scade de $2{,}52 \cdot 10^6$ ori.

6. 0,2570 g precipitat de clorură de argint este impurificat, prin coprecipitare la suprafață cu clorură de potasiu. a) Ce cantitate de clorură de potasiu a fost reținută de precipitat dacă eroarea la determinarea ionului de argint este 3,00%?

Spălarea precipitatului se face cu cîte 15 cm^3 apă distilată. b) După cîte spălări se elimină practic complet impurificarea, știind că volumul rămas în precipitat și filtru, după fiecare spălare, este de 5 cm^3. Cîntărirea se face la o balanță analitică cu sensibilitate de 0,2 mg. Se dau: $A_{Ag} = 107{,}86$; $A_K = 39$; $A_{Cl} = 35{,}457$.

Rezolvare:

a) $e_r = 100 \frac{e_a}{A} = 100 \frac{0{,}2570 \cdot 0{,}7526 - (0{,}2570 - x) \cdot 0{,}7526}{(0{,}2570 - x) \cdot 0{,}7526} = 3{,}00\%$

$103x = 0{,}771$; $x = 7{,}49 \cdot 10^{-3}$ g KCl

b) $C_n = C_0 \left(\frac{v}{v + V}\right)^n$; $2 \cdot 10^{-4} = 7{,}49 \cdot 10^{-3} \left(\frac{5}{5 + 15}\right)^n$;

$2{,}67 \cdot 10^{-2} = \left(\frac{1}{4}\right)^n$

$\log 2{,}67 \cdot 10^{-2} = n \log \frac{1}{4}$; $n = \frac{1{,}573}{0{,}602} = 2{,}61 \approx 3$ spălări.

7. De cîte ori scade solubilitatea cromatului de plumb la spălarea cu 150 cm^3 dintr-o soluție de cromat de sodiu, ce conține 0,0405 g de cromat de sodiu la 250 cm^3 de soluție, față de solubilitatea sa la spălarea cu 150 cm^3 apă distilată? Se dau: $A_{Pb} = 207{,}2$; $A_{Cr} = 52$ $A_{Na} = 23$; $P_{s(PbCrO_4)} = 1{,}8 \cdot 10^{-14}$.

Rezolvare:

$S_1 = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-14}} = 1{,}33 \cdot 10^{-7}\ mol \cdot l^{-1}$

$[CrO_4^{2-}] = [Na_2CrO_4] = \frac{0{,}0405 \cdot 4}{162} = 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}$

$S_2 = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-14}}{10^{-3}} = 1{,}8 \cdot 10^{-11}\ mol \cdot l^{-1}$

$\frac{1{,}33 \cdot 10^{-7}}{1{,}80 \cdot 10^{-11}} = 7{,}39 \cdot 10^3$ ori.

8. După cîte spălări se poate considera îndepărtarea cantitativă a 0,0100 g de impurităţi iniţiale, dacă la fiecare spălare s-au folosit cîte 20 cm^3 dintr-o soluţie de spălare, iar după fiecare spălare s-au reţinut 5 cm^3 soluţie de spălare în precipitat şi filtru?

Rezolvare:

Spălarea cantitativă presupune reducerea cantităţii de impuritate la 0,1 mg (sensibilitatea macrobalanţei)

$$10^{-4} = 10^{-2}\left(\frac{5}{20+5}\right)^n; \quad \log 10^{-2} = n \log \frac{1}{5}$$

$$n = \frac{2}{0,7} \approx 3 \text{ spălări.}$$

9. Cîte grame de sulfat de bariu se dizolvă: a) la spălarea cu 200 cm^3 de apă distilată; b) dar la spălarea cu acelaşi volum dintr-o soluţie ce conţine 0,5280 g de sulfat de amoniu (se va lua în considerare şi tăria ionică). Se dau: $A_{Ba} = 137,34$; $P_{s(BaSO_4)} = 1 \cdot 10^{-10}$; $M_{BaSO_4} = 233,34$; $M_{(NH_4)_2SO_4} = 132$.

Rezolvare:

$$\text{a) } S = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}\ \text{mol} \cdot l^{-1} = 2,3334 \cdot 10^{-3}\ g \cdot l^{-1} = $$
$$= 4,667 \cdot 10^{-4}\ g/200\ cm^3$$

$$\text{b) } [SO_4^{2-}] = [(NH_4)_2SO_4] = \frac{0,5280 \cdot 5}{132} = 2 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot l^{-1}$$

$$S = \frac{10^{-10}}{2 \cdot 10^{-2}} = 5 \cdot 10^{-9}\ \text{mol} \cdot l^{-1} = 10^{-9}\ \text{moli}/200\ cm^3 =$$
$$= 2,3334 \cdot 10^{-7}\ g/200\ cm^3$$

$$\mu = 1/2 \sum C z_i^2 = 1/2\,(2 \cdot 10^{-2} \cdot 4 + 2 \cdot 2 \cdot 10^{-2}) = 6 \cdot 10^{-2}$$

$$-\log \gamma = 0,505\, z_1 z_2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}; \quad -\log \gamma = 2,02\, \frac{0,245}{1,245} = 0,39$$

$$\gamma = \frac{1}{10^{0,39}} = \frac{1}{2,46} = 0,406.$$

$$S = \frac{10^{-10}}{2 \cdot 10^{-2} \cdot (0,406)^2} = 3 \cdot 10^{-8}\ \text{mol} \cdot l^{-1} = 6 \cdot 10^{-9}\ \text{moli}/200\ cm^3 =$$
$$= 1,40 \cdot 10^{-6}\ g/200\ cm^3.$$

10. Cîte grame de cromat de argint se dizolvă în 150 cm^3 dintr-un lichid de spălare, preparat prin amestecarea a 249 cm^3 apă distilată cu 1 cm^3 de soluţie de azotat de argint 2 n?
Se dau: $P_{s(Ag_2CrO_4)} = 2 \cdot 10^{-12}$; $A_{Ag} = 107,86$; $A_{Cr} = 52$.

Rezolvare:

$$[Ag^+] = [AgNO_3] = \frac{2}{250} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$S_{Ag_2CrO_4} = \frac{P_s}{]Ag^+]^2} = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{64 \cdot 10^{-6}} = 3{,}125 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot l^{-1} = \frac{3{,}125 \cdot 10^{-8} \cdot 150}{1\,000} =$$

$$= 468{,}75 \cdot 10^{-11} \text{ mol}/150 \text{ cm}^3$$

$331{,}72 \cdot 468{,}75 \cdot 10^{-11} = 1{,}55 \cdot 10^{-6}$ g/150 cm^3 lichid de spălare.

11. Care este volumul de lichid de spălare rămas în precipitat și filtru după fiecare spălare, dacă s-a folosit un volum total de lichid de spălare de 60 cm^3, repartizat în patru porțiuni, iar cantitatea inițială de impurități de $5{,}49 \cdot 10^{-2}$ g a fost redusă la $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ g?

Rezolvare:

$$C_n = C_0 \left(\frac{v}{v + V}\right)^n; \quad 1{,}5 \cdot 10^{-4} = 5{,}49 \cdot 10^{-2} \left(\frac{v}{v + 15}\right)^4$$

$$\frac{1{,}5 \cdot 10^{-4}}{5{,}49 \cdot 10^{-2}} = \left(\frac{v}{v + 15}\right)^4; \quad \sqrt[4]{2{,}73 \cdot 10^{-3}} = \frac{v}{v + 15}$$

$$2{,}28 \cdot 10^{-1} (v + 15) = v; \quad v = 4{,}43 \text{ cm}^3.$$

b. **Probleme și aplicații propuse**

1. Ce procent de impurități rămîne în 0,0792 g de precipitat după spălarea de două ori cu un volum total de lichid de spălare de 90 cm^3, iar după fiecare spălare, soluția rămasă în precipitat și filtru este de 5 cm^3? Cantitatea inițială de substanță adsorbită a fost 0,0089 g.

R. 0,126%.

2. Se spală 0,1000 g dintr-o impuritate adsorbită la suprafața unui precipitat cu 100 cm^3 apă distilată. Cum trebuie să se repartizeze volumul de apă folosit încît cantitatea de impuritate să fie redusă sub limita admisă, cunoscînd că după fiecare spălare au rămas în precipitat și filtru 10 cm^3. Sensibilitatea balanței cu care se face cîntărirea este de 0,1 mg, iar raportul $\frac{v}{V} = \frac{1}{2{,}5}$.

R. $n = 5{,}51 \approx 6$.

3. Cîți cm^3 dintr-o soluție de acid sulfuric $1{,}50 \cdot 10^{-1}$ m trebuie să se adauge la 992 cm^3 de apă, încît la spălarea a 0,1029 g de precipitat de sulfat de plumb cu 100 cm^3 din acest lichid, pierderea în greutate a precipitatului să nu depășească 0,50%?
Se dau: $P_{s(PbSO_4)} = 2 \cdot 10^{-8}$; $A_{Pb} = 207{,}2$.

R. 8 cm^3.

4. Aria suprafeței utile a unui filtru este 27 cm^3. Cît trebuie să fie această suprafață încît viteza de filtrare să crească de două ori, ceilalți factori rămînînd constanți?

R. 54 cm^2.

5. Spălarea precipitatului de fosfat de magneziu și de amoniu se face cu o soluție de amoniac. a) Să se răspundă de ce? b) Datorită cărui produs obținut prin hidroliza fosfatului de magneziu și amoniu ar crește solubilitatea precipitatului?

R. a) Pentru a regresa hidroliza; b) $MgHPO_4$.

3.5. USCAREA ȘI CALCINAREA PRECIPITATELOR

În vederea obținerii unor substanțe stabile, cu o compoziție bine definită ce pot fi cîntărire, precipitatele sînt supuse unor tratamente, de cele mai multe ori termice, cum sînt uscarea și calcinarea.

Prin *uscarea și calcinarea precipitatelor* se realizează îndepărtarea prin volatilizare a urmelor de solvenți sau de alți produși volatili, precum și transformări chimice cu eliminarea unor componenți (apă, amoniac ș.a.) pentru a se obține o formă stabilă a precipitatului.

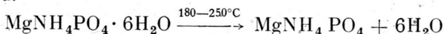
Temperaturile de uscare și de calcinare se aleg în așa fel, încît reziduul obținut să posede o compoziție fixă, cu masă constantă. Pentru alegerea domeniului de temperatură la care se pot face uscarea sau calcinarea precipitatelor se utilizează metodele termice de analiză (a se vedea capitolul Metode termice de analiză). Prin trasarea curbelor T.G., D.T.G. și A.T.D. se pot stabili exact limitele de temperatură pentru uscarea sau calcinarea precipitatelor.

Operația de uscare se poate efectua la temperaturi care variază între temperatura camerei și 400°C. Pentru uscare se utilizează diferite tehnici; la temperatură obișnuită de lucru în curent de aer uscat, sau în vid, uscare la etuvă între 80—200°C, uscare la temperaturi cuprinse între 200—400°C, în blocuri metalice ș.a. Timpul de uscare depinde de natura și cantitatea precipitatului.

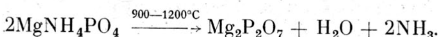
Calcinarea se face la temperaturi mai ridicate (500—1200°C) și implică, în multe cazuri, transformări chimice ale precipitatului. Avînd în vedere unele proprietăți ale precipitatelor, calcinarea se poate realiza în diverse moduri: în creuzete de porțelan, pe flacără sau în cuptor electric; în creuzete filtrante, utilizînd manșoane speciale de protecție; în curent de gaz inert (azot, bioxid de carbon) sau de gaz reducător (hidrogen) ș.a.

În funcție de natura precipitatelor, temperatura și durata calcinării sînt foarte diferite.

Același precipitat posedă uneori mai multe forme ce permit cîntărirea lor. De aceea, în aceste cazuri precipitatul poate fi uscat sau calcinat, în funcție de posibilitățile laboratorului. De exemplu, precipitatul de fosfat de magneziu și amoniu cristalizat prezintă mai multe forme bine definite și stabile ce pot fi cîntărite. Prin uscare în domeniul de temperatură 25—120°C rămîne stabil fosfatul de magneziu și amoniu cristalizat cu șase molecule de apă; prin uscare la etuvă între 180—250°C pierde apa de cristalizare și forma cîntărită este fosfatul de magneziu și amoniu anhidru; iar prin calcinare între 900—1100°C se descompune transformîndu-se prin pierdere de apă și amoniac în pirofosfat de magneneziu.



$$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \xrightarrow{180-250°C} MgNH_4PO_4 + 6H_2O$$



$$2MgNH_4PO_4 \xrightarrow{900-1200°C} Mg_2P_2O_7 + H_2O + 2NH_3.$$

a. **Probleme și aplicații rezolvate**

1. Care este procentul în apă de umectare dintr-un precipitat dacă acest precipitat umed cîntărește 0,1052 g, iar după uscare la 110°C cîntărește 0,0578 g.

Rezolvare:

0,1052 — 0,0578 = 0,0474 g apă de umectare.

$$\frac{0{,}0474 \cdot 100}{0{,}1052} = 46{,}05\%.$$

2. Ce cantitate de precipitat uscat corespunde la 0,2374 g precipitat umed, ce conține 39,00% apă higroscopică?

Rezolvare:

$$\frac{0{,}2374 \cdot 39}{100} = 0{,}0926 \text{ g apă higroscopică}$$

0,2374 — 0,0926 = 0,1448 g precipitat uscat.

3. Se cîntăresc 0,2167 g clorură de bariu cristalizată, din care după uscări repetate la 250—300°C, rămîn 0,1848 g. Cîte molecule de apă de cristalizare conține clorura de bariu? Se dau: $A_{Ba} = 137{,}34$; $A_{Cl} = 35{,}457$.

Rezolvare:

$M_{BaCl_2} = 208{,}25$

$$\frac{0{,}2167 \cdot 208{,}25}{0{,}1848} = 244{,}25$$

$$\frac{244{,}25 - 208{,}25}{18} = 2H_2O.$$

4. 3,0000 g de argilă au pierdut prin calcinare 0,5598 g, care reprezintă apă de umectare și pierderi la calcinare. Cunoscînd că apa de umectare reprezintă 5,00%, să se calculeze procentul pierderilor la calcinare.

Rezolvare:

$$\frac{0,5598 \cdot 100}{3} = 18,66\% \text{ (apă de umectare și pierderi la calcinare)}$$

$$18,66 - 5,00 = 13,66\% \text{ (pierderi la calcinare).}$$

5. Care este cantitatea de oxalat de magneziu dihidratat conținut în oxalatul de calciu monohidratat, dacă prin calcinarea a 0,2500 g, la 900°C, s-au obținut 0,1250 g amestec de oxid de calciu și de oxid de magneziu? Se dau: $A_{Mg} = 24,32$; $A_{Ca} = 40$.

Rezolvare:

$M_{MgC_2O_4 \cdot 2H_2O} = 148,32$; $M_{CaC_2O_4 \cdot H_2O} = 146$; $M_{MgO} = 40,32$; $M_{CaO} = 56$.

Se notează: x = cantitatea de $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$; $0,2500 - x$ = cantitatea de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$

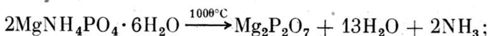
$$\frac{40,32 \cdot x}{148,32} + \frac{56(0,2500 - x)}{146} = 0,0850 \text{ g}$$

$$2\,419,20\, x = 235,8288$$

$$x = 0,0975 \text{ g } MgC_2O_4 \cdot 2H_2O.$$

6. Se iau 0,5274 g de fosfat de magneziu și de amoniu cristalizat și se calcinează la 1 000°C, obținîndu-se 0,2393 g de pirofosfat de magneziu. Ce cantitate de vapori de apă și ce cantitate de amoniac s-au degajat? Se dau: $A_{Mg} = 24,32$; $A_P = 31$; $A_N = 14$.

Rezolvare:



$$2MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \xrightarrow{1000°C} Mg_2P_2O_7 + 13H_2O + 2NH_3;$$

$$M_{MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O} = 245,32$$

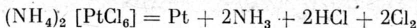
$$0,5274 - 0,2393 = 0,2881 \text{ g (apă + amoniac)}$$

$$\frac{0,5274 \cdot 6,5 \cdot 18}{245,32} = 0,2515 \text{ g vapori } H_2O$$

$$\frac{0,5274 \cdot 17}{245,32} = 0,0366 \text{ g } NH_3.$$

7. Se ia o probă de hexacloroplatinat de amoniu care se calcinează pînă la descompunere totală. Reziduul obținut cîntărește 0,0300 g. Să se determine conținutul procentual de azot din probă. Se dau: $A_{Pt} = 195$; $A_{Cl} = 35,457$ $A_N = 14$.

Rezolvare:



$$(NH_4)_2\,[PtCl_6] = Pt + 2NH_3 + 2HCl + 2Cl_2$$

$$\frac{2 \cdot 14 \cdot 0{,}0300}{195} = 0{,}0043 \text{ g } N_2$$

$$M_{(NH_4)_2[PtCl_6]} = 443{,}742$$

$$\frac{0{,}0300 \cdot 443{,}742}{195} = 0{,}0683 \text{ g } (NH_4)_2[PtCl_6)]$$

$$\frac{0{,}0043 \cdot 100}{0{,}0683} = 6{,}30\%\ N_2.$$

b. **Probleme și aplicații propuse**

1. Se ia o probă de silicat de 0,5000 g, care prin uscare la 110°C conduce la 0,4980 g. Să se calculeze conținutul procentual în apă.

R. 0,40%.

2. O cantitate de substanță a pierdut prin uscare la 110°C, 2,00%, iar prin calcinare 6,50%, raportate la substanță uscată. a) Care este cantitatea de probă știind că, pierderile la calcinare corespund la 0,0105 g? b) Ce cantitate de apă de umecatare a conținut proba?

R. a) 0,1648 g; b) 0,0033 g.

3. O probă de cărbune conține 3,28% umiditate și 7,54% cenușă. Să se raporteze conținutul procentual de cenușă la un cărbune cu umiditatea 1,95%.

R. 7,64%.

4. Un precipitat umed de hidroxid de fer cîntărește 0,2813 g. După uscare la 110°C cîntărește 0,2650 g, iar prin calcinare se obțin 0,1980 g oxid de fer. Să se exprime conținutul procentual în: a) apă de umectare și b) apă de constituție.

Se dau: $M_{Fe(OH)_3} = 106{,}85$; $M_{Fe_2O_3} = 159{,}70$.

R. a) 5,79%; b) 23,82%.

5. Procentele în apă de umectare, apă de cristalizare și apă de constituție a unei substanțe sînt următoarele: 2,00%, 5,60% și 18,25%. Ce cantitate de apă se pierde la: a) 110°C; b) 250°C; c) 900°C, dacă proba inițială a fost de 0,3825 g?

R. a) 0,0076 g; b) 0,0214 g; c) 0,0698 g.

3.6. BALANȚA ANALITICĂ ȘI CÎNTĂRIREA

Determinarea masei substanțelor este o componentă principală a unei analize cantitative, iar balanța analitică este un instrument indispensabil oricărui laborator.

Caracteristicile unei balanțe sînt: 1) sensibilitatea, 2) precizia și 3) exactitatea.

Sensibilitatea este definită ca fiind numărul de diviziuni de pe scală, cu care se deplasează acul indicator pentru o sarcină de 1 mg, sau numărul de miligrame necesar pentru o deviere a acului cu o diviziune.

După valoarea sensibilității, balanțele analitice se clasifică în:

— macrobalanțe cu o sensibilitate cuprinsă între $5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-4}$ g/div;

— semimicrobalanțe cu o sensibilitate de 10^{-5} g/div;

— microbalanțe cu o sensibilitate de 10^{-6} g/div;

— ultramicrobalanțe cu o sensiblitate de $10^{-7} - 10^{-8}$ g/div.

Balanțele tehnice au o sensibilitate de 10^{-2} g/div, iar balanțele farmaceutice de 10^{-3} g/div.

Precizia reprezintă măsura gradului reproductibilității datelor obținute la cîntăriri succesive ale aceluiași obiect.

Exactitatea se caracterizează prin diferența dintre valoarea masei cîntărite a unui obiect și valoarea ei adevărată (sau media unui număr cît mai mare de valori obținute la cîntărirea aceluiași obiect).

Cîntăririle analitice se încep prin determinarea punctului zero al balanței.

Se numește punct zero, poziția de echilibru a balanței neîncărcate, iar punctul de repaus este poziția de echilibru a balanței cu talerele încărcate.

a. Probleme și aplicații rezolvate

1. Masa unui obiect așezat pe talerul din stînga al balanței este egală cu 12,1087 g, iar cînd este așezat pe talerul din dreapta este 12,1079 g. Care este masa reală a obiectului?

Rezolvare:

$Q_s = 12{,}1087$; $Q_d = 12{,}1079$; $Q_{reală} = Q$.

l_s = lungimea brațului stîng; l_d = lungimea brațului drept

$l_sQ = l_dQ_d$;

$$\begin{aligned} l_dQ &= l_sQ_s \\ l_sl_dQ^2 &= l_d \cdot l_sQ_dQ_s \end{aligned} \quad \text{sau } Q = \sqrt{Q_dQ_s} = \sqrt{12{,}1087 \cdot 12{,}1079}$$

$Q = 12{,}1083$ g.

2. Lungimea brațului stîng al pîrghiei unei balanțe este de 45 mm. Care este lungimea maximă a brațului drept, încît la cîntărirea unui obiect cu masa de 8,5218 g, eroarea absolută la cîntărire, datorită inegalității brațelor, să nu depășească $6 \cdot 10^{-4}$? g

Rezolvare:

$l_s = 45$ mm; $l_d = x$; $Q_s = 8{,}5215$ g; $Q_d = 8{,}8221$ g.

$l_sQ_s = l_dQ_d$; $45.8{,}5215 = x \cdot 8{,}5221$; $x = 44{,}9968$ mm

sau: $45.8{,}5221 = x \cdot 8{,}5215$; $x = 45{,}0032$ mm.

3. Punctul de echilibru al balanței analitice se determină cu o precizie de o diviziune, iar sensibilitatea balanței este 0,10 mg/div. Să se determine eroarea relativă procentuală la cîntărirea a: 1; $5 \cdot 10^{-1}$, $5 \cdot 10^{-2}$ și $5 \cdot 10^{-3}$ g. Să se discute rezultatele.

Rezolvare:

$e_{r_1} = 100 \frac{10^{-1}}{1\,000} = 10^{-2}\,\%$; $e_{r_2} = 100 \frac{10^{-1}}{500} = 2 \cdot 10^{-2}\,\%$;

$e_{r_3} = 100 \frac{10^{-1}}{50} = 2 \cdot 10^{-1}\,\%$; $e_{r_4} = 100 \frac{10^{-1}}{5} = 2\%$.

$e_{r_4} > e_{r_3} > e_{r_2} > e_{r_1}$

Eroarea procentuală crește odată cu micșorarea mărimii cîntărite.

4. Incertitudinea la citire la o semimicrobalanță (sensibilitate = = 100 div/mg) este de o diviziune. Ce cantitate minimă se poate cîntări la această balanță, dacă se admite o eroare procentuală la cîntărire de 0,33%?

Rezolvare:

sensibilitate = 100 div/mg = 10^{-5} g/div

$e_a = 10^{-5}$ g; $e_r = 0{,}33\%$; $e_r = 100 \frac{e_a}{A}$.

$A = \frac{100 \cdot 10^{-5}}{0{,}33} = 3 \cdot 10^{-3}$ g.

5. La determnarea titanului dintr-un oțel ce conține 0,50% titan s-au cîntărit probe de 1,5000 g cu o precizie de 0,2 mg. Să se determine dacă este suficientă această precizie la cîntărire, admițînd o eroare procentuală la determinarea titanului de 1,50%?

Rezolvare:

Eroarea procentuală la cîntărire se apreciază ca fiind 1/3 $e_r\%$ (totală)

$$e_{r(cîntărire)} = \frac{1,50}{3} = 0,50\%$$

$$\frac{1,5000 \cdot 0,50}{100} = 7,5 \cdot 10^{-3}\text{ g titan}$$

$$e_r = 100\ \frac{2 \cdot 10^{-4}}{7,5 \cdot 10^{-3}} = 2,66\ \%.$$

2,66 > 1,50 deci precizia la cîntărire nu este suficientă.

6. La determinarea ionului de clor sub formă de clorură de argint se admite o eroare procentuală de 0,90%. Ce cantitate minimă de ioni de clor se pot determina, dacă eroarea la cîntărire cu o balanță analitică cu sensibilitatea de 5 div/mg este de o jumătate de diviziune? Se dau: $A_{Ag} = 107,86$; $A_{Cl} = 35,457$.

Rezolvare:

$$e_{r(cîntărire)} = \frac{0,90}{3} = 0,30\ \%; \quad e_a = 5\text{ div/mg} = 0,2\text{ mg/diviziune.}$$

$$0,30 = 100\frac{0,10}{x}; \quad x = \frac{10}{0,30} = 33,33\text{ mg.}$$

Cantitatea minimă de clorură de argint ce poate fi cîntărită este de 33,33 mg $M_{AgCl} = 143,317$.

$$\frac{107,86 \cdot 33,33}{143,317} = 2,51 \cdot 10^{-2}\text{ g ioni } Cl^-.$$

7. Ce cantitate de sîrmă ce conține 95,00% fer trebuie să se ia în analiză, dacă ferul se determină gravimetric cîntărindu-se oxidul de fer (III) la o balanță analitică cu sensibilitatea 10^{-2} mg și, știind că eroarea admisă în analiză este de 0,60%, iar precizia la cîntărire de o diviziune? Se dă: $A_{Fe} = 55,85$.

Rezolvare:

$$e_{r(cîntărire)}\ \frac{0,60}{3} = 0,20\ \%$$

$$0,20 = 100\frac{10^{-2}}{x}; \quad x = \frac{10}{2} = 5\text{ mg.}$$

Cantitatea de oxid de fer minimă cîntărită este de 5 mg.

$$\frac{2 \cdot 55,85 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{159,70} = 3,50 \cdot 10^{-3} \text{ g fer}$$

$$\frac{3,50 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{95} = 3,68 \cdot 10^{-3} \text{ g sîrmă (cantitate minimă).}$$

Pentru a micşora eroarea la cîntărire, se poate folosi o cantitate mai mare decît $3,68 \cdot 10^{-3}$ g sîrmă.

8. Care este sensibilitatea unei balanțe analitice, dacă la cîntărirea a 0,0625 g cu aproximație de două diviziuni, eroarea procentuală a fost de 0,32%?

Rezolvare:

$$0,32 = 100 \frac{e_a}{62,5}; \quad e_a = \frac{0,32 \cdot 62,5}{100} = 0,2 \text{ mg}$$

0,2 mg = 2 diviziuni; sensibilitatea = 0,1 mg/diviziune.

9. Care trebuie să fie precizia la cîntărirea a 0,1200 g substanță etalon, din care se prepară 100 cm³ soluție, ştiind că volumul se măsoară cu precizie de 0,05 cm³?

Rezolvare:

Eroarea procentuală la măsurarea volumului trebuie să fie egală cu eroarea procentuală la cîntărire.

$$e_{r(volum)} = 100 \frac{0,05}{100} = 0,05\%; \quad e_{a(cîntărire)} = x$$

$$e_{r(cîntărire)} = 0,05 = 100 \frac{x}{0,1200};$$

$$x = \frac{0,1200 \cdot 0,05}{100} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ g.}$$

b. Probleme şi aplicații propuse

1. Eroarea procentuală la cîntărirea unui obiect cu o balanță ce are sensibilitatea de 100 div/mg a fost de 1,00%. Precizia la cîntărire este chiar sensibilitatea balanței. a) Care a fost masa obiectului? b) De cîte ori crește eroarea dacă sensibilitatea balanței scade de zece ori pentru cîntărirea aceluiaşi obiect?

R. a) 10^{-3} g; b) de 10 ori.

2. Punctul zero al unei balanțe neîncărcate este 10,2. La echilibrarea unui creuzet cu mase etalonate egale cu 18,7360 g, punctul de repaus al balanței este 9,5. Ştiind că sensibilitatea balanței este de 4 div/mg, să se determine masa creuzetului.

R. 18,7362 g.

3. Ce eroare procentuală se admite într-o analiză, știind că se cîntăresc 0,0400 g de substanță cu o balanță ce are sensibilitatea de 10^{-5} g/div și se face o eroare absolută la cîntărire de 1 div/2?

R. $3{,}75 \cdot 10^{-2}$ %.

4. Să se arate dacă se pot cîntări 0,0200 g de substanță la o balanță analitică cu sensibilitatea de 5 div/mg, încît precizia la cîntărire să fie de 0,50%, admițînd o abatere la cîntărire de o diviziune.

R. Nu; 1,00% > 0,50%.

5. Ce sensibilitate are balanța analitică la care s-au cîntărit 0,2500 g cu o eroare procentuală de $2 \cdot 10^{-2}$ %, făcînd o eroare absolută de o diviziune?

R. 20 div/mg.

3.7. CALCULAREA REZULTATELOR ÎN ANALIZA GRAVIMETRICĂ

Metoda directă. Precipitatele obținute în analiza gravimetrică au o compoziție cunoscută ceea ce permite ca din masa precipitatului și din masa probei de la care s-a plecat să se poată determina conținutul procentual al componentului ce interesează în analiză.

Pentru calcularea rezultatului se consideră proporția:

$$\frac{M_d}{M_c} = \frac{x}{a} \quad \text{sau:} \quad x = a\frac{M_d}{M_c} \tag{1}$$

în care: M_d este masa moleculară (sau atomică) a compusului (sau elementului) ce se determină;
M_c — masa moleculară a formei cîntărite;
a — masa formei cîntărite;
x — masa compusului sau elementului ce se determină.

Masa de substanță (x) ce se determină este produsul a doi factori, dintre care a (masa precipitatului găsită în analiză) este o cantitate variabilă ce depinde de masa probei, iar raportul M_d/M_c este independent de masa probei, avînd o valoare constantă și se numește *factor de transformare sau factor gravimetric* (f_g)

$x = a \cdot f_g$; f_g este constant numai dacă forma cîntărită și forma determinată nu sînt schimbate.

Factorii de transformare pentru diferite determinări gravimetrice sînt calculați în prealabil și trecuți în tabele.

Rezultatele analitice se exprimă de obicei în procente de elemente, de ioni sau de oxizi. Procentul p este calculat după relația:

$$p = \frac{af_g \cdot 100}{A}, \tag{2}$$

în care: A este masa probei luată în analiză;
a și f_g — au semnificațiile de mai sus.

În alte cazuri ca, de exemplu, în analiza metalelor prețioase sau a apelor minerale, cînd procentul în componenți este mic, rezultatele sînt exprimate în părți la mie ($^0/_{00}$) sau în părți per milion (p.p.m.).

Metoda indirectă. Pentru determinarea componenților dintr-un amestec, fără o separare prealabilă, calcularea rezultatelor se reduce la alcătuirea și rezolvarea unor sisteme de ecuații.

Metoda indirectă de analiză conduce la rezultate mai puțin exacte decît metoda directă. Erori neînsemnate la cîntărirea precipitatului, cît și aproximările unor coeficienți ai necunoscutelor se răsfrîng asupra rezultatelor. Pentru a se reduce cît mai mult erorile se cere ca amestecul inițial să fie format din constituenți cît se poate de puri.

Metodele indirecte se utilizează numai în cazurile cînd nu se pot folosi metodele directe de separare.

a. Probleme și aplicații rezolvate

1. Să se calculeze factorii de transformare la determinarea manganului și a bioxidului de mangan din pirofosfat de mangan.
Se dau: $A_{Mn} = 54{,}93$; $A_P = 31$; $A_O = 16$.

Rezolvare:

$$M_{Mn_2O_7P_2} = 283{,}86; \quad M_{MnO_2} = 86{,}93.$$

$$f_{g_1} = \frac{2 \cdot 54{,}93}{283{,}86} = 0{,}3070; \quad f_{g_2} = \frac{2 \cdot 86{,}93}{283{,}86} = 0{,}6125.$$

2. Factorul gravimetric la determinarea nichelului sub formă de oxid este 0,7858, iar la determinarea sub formă de nichel — dimetilglioximat este 0,2032. Să se calculeze eroarea procentuală la cîntărirea precipitatului corespunzător la 0,1000 g nichel pentru ambele cazuri. Balanța permite o precizie la cîntărire de $\pm 0{,}2$ mg.

Rezolvare:

$$e_a = \pm\, 0{,}2 \text{ mg}; \quad a_1 = \frac{0{,}1000}{0{,}7858}; \quad a_2 = \frac{0{,}1000}{0{,}2032}$$

$$e_{r_1} = 100 \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}7858}{10^{-1}} = 1{,}57 \cdot 10^{-1}\,\%; \quad e_{r_2} = 100 \frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}2032}{10^{-1}} = 4{,}06 \cdot 10^{-2}\,\%$$

3. Se determină gravimetric aluminiul din 0,6600 g aliaj ce conține aluminiu și magneziu. Se precipită numai aluminiul ca hidroxid cu un amestec tampon (amoniac + clorură de amoniu) și se calcinează la oxid de aluminiu. Cantitatea de oxid de aluminiu obținută este egală cu de două ori factorul de transformare (din oxid în aluminiu). Care este conținutul procentual al aliajului?

Se dă: $A_{Al} = 27$; $A_O = 16$.

Rezolvare:

$M_{Al_2O_3} = 102$; $f_g = \frac{2 \cdot 27}{102} = 0{,}5294$

2. $0{,}5294 \cdot 0{,}5294 = 0{,}5605$ g Al; $\frac{0{,}5605 \cdot 100}{0{,}6600} = 84{,}92\%$ Al

$0{,}6600 - 0{,}5605 = 0{,}0995$ g Mg; $\frac{0{,}0995 \cdot 100}{0{,}6600} = 15{,}08\%$ Mg.

4. Precipitatul de clorură de argint obținut la determinarea gravimetrică a ionului de clor cîntărește exact de două ori mărimea probei. O altă probă de 0,2381 g este titrată cu o soluție 10^{-1} m de azotat de argint. Cîți cm³ din soluția de azotat de argint sînt necesari? Se dau: $A_{Cl} = 35{,}457$; $A_{Ag} = 107{,}86$.

Rezolvare:

Se notează: x = mărimea probei; a = cantitatea de clorură de argint

$a = 2x$; $f_g = \frac{35{,}457}{143{,}317} = 0{,}2474$

$\frac{100 \cdot 2 \cdot x \cdot f_g}{x} = 200 \cdot 0{,}2474 = 49{,}48\%$ Cl^-

$\frac{0{,}2381 \cdot 49{,}48}{100} = 0{,}1178$ g Cl^-

$\frac{0{,}1178 \cdot 1\,000}{35{,}457 \cdot 10^{-1}} = 33{,}32$ cm³ soluție $AgNO_3$.

5. Se ia o probă de 0,2519 g dintr-un aliaj de fer din care după dizolvarea probei și oxidarea ferului se determină ferul prin precipitare ca hidroxid de fer (III). Se obțin după calcinare 0,0791 g oxid de fer. Să se calculeze procentele de: Fe; FeO; Fe_2O_3 și Fe_3O_4 din aliaj. Se dau: $A_{Fe} = 55{,}85$; $A_O = 16$.

Rezolvare:

$M_{Fe_2O_3} = 159{,}70$; $M_{FeO} = 71{,}85$; $M_{Fe_3O_4} = 231{,}55$.

$f_{g_1} = \frac{2 \cdot 55{,}85}{159{,}870} = 0{,}6994$; $f_{g_2} = \frac{2FeO}{Fe_2O_3} = 0{,}8998$; $f_{g_3} = \frac{Fe_2O_3}{Fe_2O_3} = 1$;

$f_{g_4} = \frac{2Fe_3O_4}{3Fe_2O_3} = 0{,}9666$

$0{,}0791 \cdot 0{,}6994 = 0{,}0553$ g Fe; $0{,}0791 \cdot 0{,}8998 = 0{,}0712$ g FeO

$0{,}0791 \cdot 1 = 0{,}0791$ g Fe_2O_3; $0{,}0791 \cdot 0{,}9666 = 0{,}0765$ g Fe_3O_4

$\frac{0{,}0553 \cdot 100}{0{,}2519} = 21{,}95\%$ Fe; $\frac{0{,}0712 \cdot 100}{0{,}2519} = 28{,}27\%$ FeO

$\frac{0{,}0791 \cdot 100}{0{,}2519} = 31{,}40\%$ Fe_2O_3; $\frac{0{,}0765 \cdot 100}{0{,}2519} = 30{,}37\%$ Fe_3O_4.

6. Se ia o probă din care se determină staniul prin precipitare ca acid stanic apoi calcinat la dioxid de staniu. Care este mărimea probei, dacă jumătate din cantitatea în miligrame de dioxid de staniu este egală cu de două ori procentul de staniu din probă? Se dă: $A_{Sn} = 118,70$.

Rezolvare:

Se notează: x = mărimea probei; $M_{SnO_2} = 150,70$;

a = cantitatea de SnO_2

$$f_g = \frac{Sn}{SnO_2} = \frac{118,70}{150,70} = 0,7877$$

$\frac{100 a f_g}{x}$ reprezintă procentul de Sn din probă

$$\frac{a}{2} = 2 \cdot \frac{100 \cdot a \cdot f_g}{x}; \quad x = 4 \cdot 100 \cdot f_g = 0,3151 \text{ g.}$$

7. Ce cantitate de aliaj fer-nichel s-a luat în analiză, dacă la determinarea gravimetrică a nichelului cu dimetilglioximă, cantitate de nichel-dimetilglioximat reprezintă 0,2 din factorul gravimetric, iar procentul de nichel este egal cu jumătate din mărimea probei? Se dă: $A_{Ni} = 58,70$.

Rezolvare:

$f_g = \frac{Ni}{Ni_{(dimgl.)_2}} = 0,2032$; x = mărimea probei; a = cantitatea de precipitat

$a = 0,2 \cdot 0,2032 = 0,0406$ g $Ni_{(dimgl.)_2}$

$0,0406 \cdot 0,2032 = 0,0083$ g Ni^{2+}

$$\frac{100 \cdot 0,0083}{x} = \frac{x}{2}; \quad x = 1,2884 \text{ g.}$$

8. O probă de 100 cm^3 dintr-o soluție ce conține ionii: Mn^{2+}, Mg^{2+} și Zn^{2+}, în cantități egale, a fost tratată cu fosfat de amoniu în prezență de amoniac. Toți cei trei ioni precipită ca fosfați de metal și amoniu. Se calcinează și se cîntăresc 0,3050 g amestec de pirofosfați. Care a fost concentrația soluției în raport cu fiecare cation?
Se dau: $A_{Mn} = 54,93$ $A_{Mg} = 24,32$; $A_{Zn} = 65,37$; $A_P = 31$.

Rezolvare:

$$= f_{g_1} \frac{2 \cdot 54,93}{283,86} = 0,3870; \quad f_{g_2} = \frac{2 \cdot 24,32}{222,64} = 0,2185;$$

$$f_{g_3} = \frac{2 \cdot 65,37}{304,74} = 0,4290;$$

$$a_1 f_{g_1} = a_2 f_{g_2} = a_3 f_{g_3}; \quad a_2 \frac{0,2185}{0,3870} + a_2 + a_2 \frac{0,2185}{0,4290} = 0,3050$$

$$a_1 + a_2 + a_3 = 0,3050; \; a_1 = 0,0830; \quad a_2 = 0,1471; \quad a_3 = 0,0749$$

$$a_1 = a_2 \frac{f_{g_2}}{f_{g_1}}$$

Se notează: x_1 = cantitatea de Mn^{2+}

x_2 = cantitatea de Mg^{2+}

x_3 = cantitatea de Zn^{2+}

$$a_3 = a_2 \frac{f_{g_2}}{f_{g_3}}$$

$$x_1 = 0,0830 \cdot 0,3870 = 0,0321 \text{ g}; \; [Mn^{2+}] = \frac{0,0321 \cdot 1\,000}{100 \cdot 54,93} = 5,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$x_2 = 0,1471 \cdot 0,2185 = 0,0321 \text{ g}; \; [Mg^{2+}] = \frac{0,0321 \cdot 1\,000}{100 \cdot 24,32} = 1,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$x_3 = 0,0749 \cdot 0,4290 = 0,0321 \text{ g}; \; [Zn^{2+}] = \frac{0,0321 \cdot 1\,000}{100 \cdot 65,37} = 4,91 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

9. Proba analizată conține numai sulfat de calciu și sulfat de bariu, iar raportul cantităților calciu/bariu este egal cu 3. Să se calculeze procentele de sulfat de calciu și de sulfat de bariu din probă. Se dau: $A_{Ca} = 40$; $A_{Ba} = 137,34$.

Rezolvare:

Se notează: a_1 = cantitatea $CaSO_4$

a_2 = cantitatea $BaSO_4$

$$f_{g_1} = \frac{40}{136} = 0,2941; \; f_{g_2} = \frac{137,34}{233,34} = 0,5886$$

$$\frac{a_1 f_{g_1}}{a_2 f_{g_2}} = 3; \quad \frac{a_1}{a_2} = 3 \frac{f_{g_2}}{f_{g_1}} = 3 \cdot \frac{0,5886}{0,2941} = 6; \quad a_1 + a_2 = 7$$

$$\frac{100 \cdot 6}{7} = 85,71\% \; CaSO_4; \quad \frac{100}{7} = 14,29\% \; BaSO_4.$$

10. O probă conține numai carbonat de calciu și în carbonat de magneziu. Se calcinează proba și se obține un amestec de oxid de calciu și oxid de magneziu. Proba calcinată cîntărește jumătate din proba inițială. Să se calculeze procentele în carbonat de calciu și în carbonat de magneziu din probă.

Se dau: $A_{Ca} = 40$; $A_{Mg} = 24,32$.

Rezolvare:

$M_{CaCO_3} = 100$; $M_{MgCO_3} = 84,32$; $M_{CaO} = 56$; $M_{MgO} = 40,32$

a_1 = cantitatea de $CaCO_3$; a_2 = cantitatea $MgCO_3$

$$f_{g_1} = \frac{CaO}{CaCO_3} = \frac{56}{100} = 0,5600; \quad f_{g_2} = \frac{40,32}{84,32} = 0,4782$$

$0,5600\ a_1$ = cantitatea CaO; $0,4782 a_2$ = cantitatea de MgO

$$\begin{cases} a_1 + a_2 = 1 \\ 0,5600a_1 + 0,4782a_2 = 1/2 = 0,5000 \end{cases}$$

$$\begin{cases} -0,5600a_1 - 0,5600a_2 = -0,5600 \\ 0,5600a_1 + 0,4782a_2 = 0,5000 \end{cases}$$

$$0,0818a_2 = 0,0600; \quad a_2 = 0,7335 \text{ g } CaCO_3;$$

73,35% $CaCO_3$

$a_1 = 0,2665$ g $MgCO_3$;

26,65% $MgCO_3$.

11. 0,1000 g dintr-un amestec de sulfat de magneziu și de sulfat de sodiu anhidru au fost precipitate cu clorură de bariu. S-au obținut 0,1235 g de sulfat de bariu. Să se calculeze conținutul procentual în sulfat de magneziu și în sulfat de sodiu.

Se dau: $A_{Mg} = 24,32$; $A_{Na} = 23$; $A_S = 32$; $A_{Ba} = 137,34$.

Rezolvare:

$M_{MgSO_4 \cdot 7H_2O} = 246,32$; $M_{Na_2SO_4} = 142$; $M_{BaSO_4} = 233,34$.

Se notează: x = cantitatea de $MgSO_4$

y = cantitatea de Na_2SO_4

$$\begin{cases} x + y = 0,1000 \\ \dfrac{233,34x}{246,32} + \dfrac{233,34y}{142} = 0,0235 \end{cases}$$

$x = 0,0587$ g $MgSO_4$; $\dfrac{0,0587 \cdot 100}{0,1\,000} = 58,70\%$ $MgSO_4$

$y = 0,0413$ Na_2SO_4; $\dfrac{0,0413 \cdot 100}{0,1000} = 41,30$ Na_2SO_4.

b. Probleme și aplicații propuse

1. Ce cantitate de crom corespunde la 0,0710 g de oxid de crom? Se dă: $A_{Cr} = 52$; $M_{Cr_2O_3} = 152$.

R. 0,0486 g.

2. Se analizează o probă de 0,2134 g din care se determină calciul prin precipitare sub formă de oxalat de calciu și calcinare la carbonat de calciu. Să se calculeze procentul de oxid de calciu din probă, știind că s-au obținut 0,0871 g carbonat de calciu. Se dau: $M_{CaO} = 56$; $M_{CaCO_3} = 100$.

R. 22,87%.

3. Ionul de clor dintr-o probă se determină gravimetric prin precipitare sub formă de clorură de argint. Cîte grame conține proba, dacă procentul în ioni de clor se obține prin înmulțirea cu zece a masei precipitatului de clorură de argint? Se dau: $A_{Cl} = 35,457$; $A_{Ag} = 107,86$.

R. 2,4740 g.

4. Dintr-o probă de 0,1050 g dolomit se analizează magneziul prin precipitare ca fosfat de magneziu și amoniu care, prin calcinare a condus la 0,0555 g pirofosfat de magneziu. a) Care este conținutul procentual al dolomitului exprimat în carbonat de magneziu și în carbonat de calciu, știind că mai conține 4,00% alți carbonați? b) Ce cantitate de fosfat de magneziu și amoniu se dizolvă la spălare cu 200 cm³ apă distilată? c) Care este *p*H-ul minim necesar pentru precipitarea fosfatului de magneziu și amoniu? Se dau: $A_{Mg} = 24,32$; $A_P = 31$; $A_N = 14$; $A_O = 16$; $M_{CaCO_3} = 100$; $M_{MgCO_3} = 84,32$; $M_{NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O} = 245,30$; $P_{s(NH_4MgPO_4)} = 2,5 \cdot 10^{-13}$; $K_{a_1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$; $K_{a_2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_{a_3} = 1,3 \cdot 10^{-12}$.

R. a) 40,04%; 55,96%; b) 0,0031 g; c) 8,27.

5. Ionul de bariu a fost determinat gravimetric ca sulfat de bariu. Care a fost mărimea probei luată în analiză, dacă fiecare miligram de sulfat de bariu reprezintă 0,50% bariu din probă? Se dă: $A_{Ba} = 137,34$; $M_{BaSO_4} = 233,34$.

R. 0,1177 g.

6. Proba de analizat conține x grame clorură de sodiu, y grame bromură de sodiu și $(x + y)/2$ g iodură de sodiu. Se precipită anionii sub formă de halogenuri de argint, obținîndu-se 0,3050 g de precipitat uscat. Clorura de sodiu se găsește în proporție de 20%. Se cere: a) cantitatea de probă luată în analiză; b) procentele de ioni de clor, de brom și de iod din probă. Se dau: $A_{Na} = 23$; $A_{Cl} = 35,457$; $A_{Br} = 79,90$; $A_I = 126,90$; $A_{Ag} = 107,86$.

R. a) 0,1537 g; b) 24,27%; 20,71%; 28,20%.

7. Dintr-un amestec ce conține 30% clorură de potasiu și 70% clorură de sodiu s-au obținut prin precipitare cu azotat de argint 0,0560g clorură de argint. Care este mărimea probei? Se dau: $A_K = 39$; $A_{Cl} = 35,457$; $A_{Na} = 23$; $A_{Ag} = 107,86$.

R. 1,7007 g.

4. METODE FIZICO-CHIMICE DE ANALIZĂ

Noile cerințe ale dezvoltării chimiei necesită rezolvarea problemelor analitice prin procedee rapide, selective, sensibile și de aceea în analiza chimică s-au introdus pe scară largă metodele instrumentale de analiză.

Metodele fizico-chimice și fizice de analiză nu determină direct masa componentului analizat ci măsoară o anumită proprietate a cărei mărime este o funcție de masă. În toate aceste cazuri sînt stabilite relații de dependență între proprietatea măsurată și masă, prin intermediul cărora se determină cantitatea sau concentrația de constituent analizat. Aceste metode sînt fizice, în sensul că final măsurarea este un proces fizic și în același timp chimice, în sensul că proprietatea măsurată depinde de compoziția chimică a constituentului ce se determină.

Metodele analitice ce aparțin acestei clase sînt foarte variate, deoarece pentru toate formele de energie esistă metode analitice corespunzătoare (termice, electromchimice, optice, radioachimice, magnetice ș.a.).

Metodele fizico-chimice (instrumentale) utilizează diferite instrummente de măsură și de înregistrare, care prin determinarea cantitativă a anumitor caracteristici ale semnalului de ieșire, transmit operatorului o serie de informații privind caracterizarea și controlul sistemului analizat.

În afară de determinări propriu-zise, metodele fizico-chimice și-au găsit aplicații multiple și variate și pentru stabilirea altor caracteristici ale substanțelor sau sistemelor studiate, ca determinarea structurii, a constantelor analitice, urmărirea diferitelor procese chimice, elucidarea mecanismelor de reacție, separări ș.a.

4.1. METODE TERMICE DE ANALIZĂ

Metoda gravimetrică oferă posibilități de studiu al proceselor chimice și mai ales permite determinări cantitative exacte, dar prezintă dezavantajul că este o metodă de durată. De aceea, cercetările au fost orientate și în această direcție, în scopul de a găsi o cale mai rapidă de studiu și de determinare a substanțelor în stare solidă.

Metodele termice de analiză au ca obiect studierea schimbărilor fizice și chimice pe care le suferă o substanță în funcție de temperatură, servind astfel la identificarea și determinarea compoziției acestora.

Tratamentul termic la temperaturi mai înalte este însoțit de reacții de volatilizare și descompunere, care implică echilibre reversibile și ireversibile. Efectul temperaturii asupra echilibelor se poate exprima prin ecuațiile termodinamice clasice (izotermele de disociere).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_p \tag{1}$$

în care:

ΔG° este variația energiei libere standard;
ΔH° — variația entalpiei standard;
ΔS° — variația entropiei standard;
K_p — constanta de echilibru exprimată în termeni de presiune;
R — constanta gazelor;
T — temperatura absolută.

Se ia în considerare și izobara de reacție:
$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ precum și relația: $\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} = -\Delta S^\circ$ (la presiune constantă).

Pentru calcularea constantei K_p la temperatura obișnuită de lucru ($T = 298°K$) și ΔG°, este necesar să se calculeze valorile ΔH° și ΔS° din relația:

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p \, dT \quad \text{și} \quad \Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} dT \tag{2}$$

în care:

ΔC_p este diferența dintre capacitatea calorică a substanței și a elementelor din care ea este constituită sau diferența dintre capacitatea calorică a reactanților și a produșilor de reacție.

Se consideră ΔC_p constant:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_p T.$$

După integrare și trecerea la logaritmi zecimali se obține:

$$\log K_p = \frac{\Delta H^\circ_{298}}{4{,}573\ T} + \frac{\Delta C_p}{4{,}573} \log T + \text{const.} \tag{3}$$

Din panta graficului $\log K_p$ în funcție de $\frac{1}{T}$ se obține ΔH°.

În anumite cazuri este suficient să se considere că ΔH° și ΔS° sînt independente de temperatură și atunci se pot scrie egalitățile:

$\left(\frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$ și $\left(\frac{\partial \Delta S^\circ}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta C_p}{T}$ care se înlocuiesc în (2),

obținîndu-se: $\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$. (4)

Din această relație reiese că, constanta de echilibru este o funcție liniară de inversa temperaturii absolute. Din panta dreptei și din intersecția graficului $\ln K_p$ cu abscisa $1/T$, se obțin valorile $\Delta H°$ și $\Delta S°$. Termenul de entalpie devine mare la temperaturi joase, iar termenul de entropie este practic independent de temperatură.

Reacțiile de descompunere a solidelor într-o fază solidă și o fază gazoasă au variația entropiei standard ($\Delta S°$) mare și pozitivă, ceea ce face ca variația negativă a ensrgiei libere ($-\Delta G°$) să crească la creșterea temperaturii.

Vor fi prezentate în continuare metodele termice uzuale, aplicate în analiza substanțelor în stare solidă, ca: termogravimetria (T. G.) termogravimetria derivată (D.T.G.) și analiza termică diferențială (A.T.D.).

4.1.1. Termogravimetria

Termogravimetria se bazează pe urmărirea variației masei substanțelor în funcție de temperatură. Termogramele (curbe termogravimetrice) sînt reprezentări grafice ale variației masă-temperatură, cînd încălzirea se face cu un gradient de temperatură constant. Curbele prezintă forme diferite și dau indicații asupra stabilității termice a substanțelor (fig. 4.1).

Funcția de dependență masă-temperatură este dată de relația:

$$m = f(T). \qquad (5)$$

Trasarea curbelor termogravimetrice se realizează cu ajutorul termobalanțelor, ce permit în același timp încălzirea și cîntărirea substanțelor.

În majoritatea cazurilor, termogramele prezintă porțiuni descendente (cu micșorarea masei), paliere care corespund intervalelor de temperatura în care masa substanței rămîne practic constantă și foarte rar porțiuni care indică creșterea masei (datorită de cele mai multe ori proceselor de oxidare).

Forma termogramelor pentru aceeași substanță, mai este determinată de o serie de factori ca: agenții de precipitare, atmosfera din cuptor, viteza de încălzire, cantitatea de substanță, forma și dimensiunea particulelor, forma creuzetului, aparatul, gradul de tasare ș.a., ce trebuie menținuți constanți pe tot parcursul determinărilor.

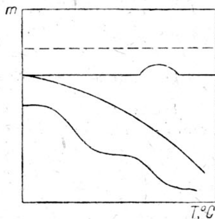


Fig. 4.1. Termograme.

Curbele termogravimetrice sînt folosite în scop calitativ pentru identificarea substanțelor și în scop cantitativ pentru dozarea lor. Utilizarea termogramelor în determinări

se face prin măsurarea liniară a distanței dintre două paliere, care corespunde pierderii în masă a substanței.

Analiza termogravimetrică prezintă foarte multe aplicații: verficarea temperaturilor de uscare și calcinare a precipitatelor, controlul purității și stabilității reactivilor chimici, alegerea agenților de precipitare, descoperirea de noi substanțe, selectarea unor metode de separare, controlul masei atomice a elementelor, dozarea simultană a mai multor componenți, determinarea cantității de impuritate dintr-un precipitat, stabilirea structurilor cristaline ș.a.

4.1.2. Termogravimetria derivată

Analiza termogravimetrică derivată furnizează unele date suplimentare asupra comportării la încălzire a substanțelor solide. În unele cazuri apar greutăți în descifrarea termogramelor. De exemplu, dacă în cursul încălzirii, se succed rapid schimbări în masa substanței, dintre care unele mai mari și altele mai mici, procesele cu variații mici ale masei nu se evidențiază net în termogramă.

Pentru creșterea sensibilității metodei se utilizează derivarea curbei termogravimetrice (D.T.G.), care se realizează experimental cu ajutorul unui aparat bazat pe un sistem de inducție magnetică.

Curba D.T.G. (fig. 4.2) este reprezentarea funcției

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = A \cdot f\ (T), \tag{6}$$

în care A este o constantă ce depinde de viteza de încălzire. Temperatura variază liniar cu timpul (t).

4.1.3. Analiza termodiferențială

Metoda analizei termice diferențiale se bazează pe modificarea entalpiei, modificare survenită în probă în cursul unei încălziri uniforme. Astfel, se stabilește și se măsoară cantitatea de căldură ce se absoarbe sau se degajă datorită schimbărilor fizice sau chimice ce au loc în substanțele solide, la variații de temperatură.

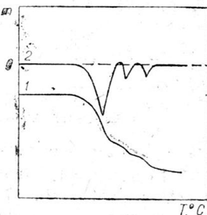


Fig. 4.2. Curbe termice: 1 — curba T.G.; 2 — curba D.T.G.

Practic, această metodă constă în încălzirea sau răcirea probei și a unei substanțe de referință, termic inertă, în condiții identice, înregistrîndu-se continuu și concomitent atît temperatura din cuptor, cît și difrența de temperatură dintre proba analizată și substanța de referință.

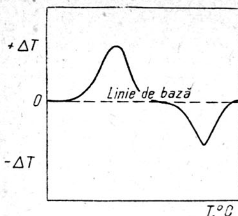


Fig. 4.3. Curbă A.T.D.

Asemenea cercetări sînt efectuate cu diferite tipuri de aparate sau calorimetre diferențiale, de forma unor cuptoare electrice, ce prezintă un bloc cu două lăcașe (pentru substanța studiată și pentru substanța inertă). Blocul cu cele două substanțe se încălzește uniform și se înregistrează (cu un sistem de termocupluri diferențiale) diferența de temperatură (ΔT) în funcție de temperatura (T) a substanței inerte sau a cuptorului (fig. 4.3).

$$\Delta T = f(T, t). \qquad (7)$$

Pe curba termodiferențială se observă devieri de la orizontală atunci cînd în probă au loc procese (chimice sau fizice) cu absorbție sau degajare de căldură. Aceste devieri apar sub forma unor vîrfuri termice îndreptate în sus pentru procesele exoterme sau în jos pentru procesele endoterme. Aria vîrfurilor termice măsoară cantitatea de căldură degajată sau absorbită și, din curba termodiferențială, se pot stabili căldurile de formare și de descompunere a substanțelor.

Analiza termodiferențială furnizează informații importante privind schimbările ce au loc în probă și anume schimbări cu variații de entalpie, ca de exemplu: descompunere, topire, cristalizare, fierbere, sublimare, eliminarea apei, schimbări structurale, transformări de stare cristalină, reacții de combinare și de disociere în fază solidă, reacții redox ș.a.

Deoarece forma curbei A.T.D. este o caracteristică a substanței cercetate, aceste curbe sînt utilizate la identificarea substanțelor.

Tendința de a folosi analiza termodiferențială și pentru determinări cantitative a condus la găsirea unor relații de dependență între diferența de temperatura (ΔT) și cantitatea (Q) de substanță activă termic din probă. Făcînd aproximarea că, conductivitatea termică a probei (k) are aceeași valoare ca și cea a substanței inerte, se prezintă o relație de forma:

$$\Delta T = \frac{Q \mathrm{d}H}{k \mathrm{d}t}, \qquad (8)$$

în care:

$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}$ este cantitatea de căldură deagajată sau absorbită în unitatea de timp cînd se transformă termic un gram de substanță activă.

După această expresie, diferența de temperatură între substanța inertă și probă este cu atît mai mare cu cît 1) cantitatea de substanță transformată este mai mare (respectiv viteza de degajare sau de absorbție de căldură este mai mare) și 2) conductivitatea termică a probei este mai mică.

Cantitatea de căldură degajată sau consumată în intervalul de timp $(t_2 - t_1)$ este dată de integrala relației (8):

$$Q\int_{t_1}^{t_2}\frac{dH}{dt}\,dt = k\int_{t_1}^{t_2}\Delta T dt. \qquad (9)$$

Pentru o transformare dată, ΔH fiind constant, se obține:

$$Q = \frac{k}{\Delta H}\cdot\int_{t_1}^{t_2}\Delta T dt. \qquad (10)$$

Integrala reprezintă aria vîrfului termic și este proporțională cu cantitatea de substanță activă termic, respectiv cu cantitatea de căldură degajată sau absorbită. Măsurînd printr-un procedeu oarecare aria vîrfului termic și utilizînd o curbă de calibrare, se pot face evaluări aproximative asupra cantității substanțelor.

Derivatografia termică reunește toate cele trei tehnici experimentale (termogravimetria, termogravimetria derivată și analiza termodiferențială) într-un ansamblu instrumental unitar, cînd se înregistrează simultan toate cele trei curbe. În felul acesta se obține un număr de informații mai mare ce se completează reciproc, dînd posibilitatea unei caracterizări multilaterale din punct de vedere calitativ și cantitativ a substanțelor.

a. Probleme și aplicații rezolvate

1. Se dau 0,1600 g dimetilglioximat de nichel, uscat la 120°C. Începînd de la temperatura de 235°C, dimetilglioximatul de nichel se descompune, transformîndu-se în oxid de nichel (fază solidă) și compuși volatili.

a) Care este raportul $Ni(dimgl.)_2$ /NiO la temperatura de 250°C, dacă la această temperatură masa amestecului este 0,1400 g?

b) Ce eroare s-ar introduce la determinarea nichelului, dacă s-ar face cîntărirea precipitatului după o prealabilă uscare la 250°C, fără să se ia în considerare transformarea parțială în oxid de nichel?

Se dau: $f_g = Ni/Ni(dimgl.)_2 = 0{,}2032$;

$f_g = Ni/NiO = 0{,}7858$.

Rezolvare:

a) Se notează: x = grame $Ni(dimgl.)_2$; y = grame NiO

$0{,}1600 \cdot 0{,}2032 = 0{,}0325$ g Ni^{2+}

$$\begin{cases} x + y = 0{,}1400 \\ 0{,}2032\,x + 0{,}7858\,y = 0{,}0325 \end{cases} \qquad \begin{aligned} x &= 0{,}1330 \text{ g } Ni(dimgl.)_2 \\ y &= 0{,}0070 \text{ g NiO} \end{aligned}$$

$$x/y = \frac{0{,}1330}{0{,}0070} = 19$$

b) $0{,}1400 \cdot 0{,}2032 = 0{,}0284$ g Ni^{2+} (rezultat incorect)

$0{,}0325 - 0{,}0284 = 0{,}0041$ g

$$e_r = 100\,\frac{0{,}0041}{0{,}0325} = 12{,}61\%.$$

2. Proba de aliaj ferocrom luată în analiză este de 0,1000 g. Cele două elemente au fost precipitate sub formă de hidroxizi. Se trasează termogramele precipitatului (fig. 4.4.) Masa precipitatului la 350°C este de 0,1540 g, iar la 700°C este de 0,1300 g. Care este conținutul procentual al aliajului? Se dau: $A_{Fe} = 55{,}85$; $A_{Cr} = 52$.

Rezolvare:

Se notează: x = grame $Fe_2O_3 \cdot H_2O$; y = grame $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$

$$\begin{cases} x + y = 0{,}1540 \\ \dfrac{159{,}70\,x}{177{,}70} + \dfrac{152\,y}{188} = 0{,}1300 \end{cases}$$

$x = 0{,}0610$ g $Fe_2O_3 \cdot H_2O$

$y = 0{,}0930$ g $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$

$$\frac{0{,}0610 \cdot 159{,}70}{177{,}70} = 0{,}0548 \text{ g } Fe_2O_3; \quad \frac{0{,}0930 \cdot 152}{188} = 0{,}0752 \text{ g } Cr_2O_3$$

$0{,}0548 \cdot 0{,}6994 = 0{,}0383$ gFe; $\quad 0{,}0752 \cdot 0{,}5532 = 0{,}0416$ g Cr

$$\frac{0{,}0383 \cdot 100}{0{,}1000} = 38{,}30\% \text{ Fe}; \quad \frac{0{,}0416 \cdot 100}{0{,}1000} = 41{,}60\ \%\text{Cr}.$$

3. Se precipită ionii de pōtasiu și de amoniu din 100 cm³ soluție sub formă de hexacloroplatinat de potasiu și respectiv hexacloroplatinat de amoniu. Se trasează termograma precipitatului obținut. (fig. 4.5).

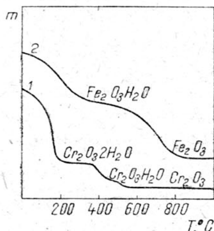


Fig. 4.4. Termograme ale hidroxizilor: *1* — de crom; *2* — de fer.

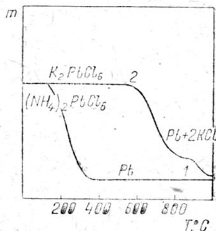
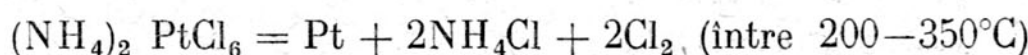
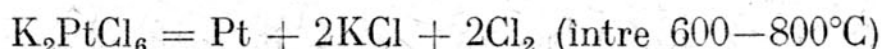


Fig. 4.5. Termograme: *1* — hexacloroplatinat de amoniu; *2* — hexacloroplatinat de potasiu.

Masa precipitatului la 500°C este de 0,3158 g iar la 900°C de 0,2728 g. Masa clorului degajat între 600—800°C este egală cu 0,0430 g. Ce concentrație în ioni de potasiu și în ioni de amoniu a avut soluția? Se dau: $A_{Pt} = 195$; $A_K = 39$; $A_{Cl} = 35{,}457$

Rezolvare:


$$(NH_4)_2\ PtCl_6 = Pt + 2NH_4Cl + 2Cl_2 \text{ (între } 200-350°C)$$


$$K_2PtCl_6 = Pt + 2KCl + 2Cl_2 \text{ (între } 600-800°C)$$

$$M_{K_2PtCl_6} = 485{,}742;$$

$$\frac{485{,}742 \cdot 0{,}0430}{141{,}828} = 0{,}1473 \text{ g } K_2PtCl_6$$

$$0{,}3158 - 0{,}1473 = 0{,}1685 \text{ g Pt din } (NH_4)_2\ PtCl_6$$

$$\frac{2 \cdot 39 \cdot 0{,}1473}{485{,}742} = 0{,}0237 \text{ g } K^+$$

$$\frac{2 \cdot 18 \cdot 0{,}1685}{195} = 0{,}0311 \text{ g } NH_4^+;$$

$$[NH_4^+] = \frac{0{,}0311 \cdot 10}{18} = 1{,}73 \cdot 10^{-2}; \ [K^+] = \frac{0{,}0237 \cdot 10}{39} = 6{,}1 \cdot 10^{-3}.$$

4. Care sînt posibilitățile de prelucrare termică a precipitatului de oxalat de bariu în vederea determinării ionului de bariu, dacă termograma posedă trei paliere: de la temperatura ordinară pînă la 80°C; între 130° și 350°C și peste 430°C?

Răspuns:

— Uscare la temperatura ordinară în vid;
— uscare între 130°—350°C
— calcinare la o temperatură mai mare decît 430°C.

5. S-au cîntrită 1,5704 g de argilă uscată care prin calcinare a pierdut 0,3085 g, care reprezintă apa de umectare și pierderi la calcinare. Într-o altă probă s-a determinat conținutul în apă de umectare găsindu-se 6,03%. Să se calculeze procentul pierderilor la calcinare.

Rezolvare:

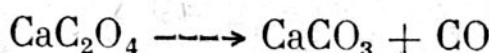
$$\frac{0{,}3085 \cdot 100}{1{,}5704} = 19{,}64\% \text{ (apă de umectare + pierderi la calcinare)}$$

$$19{,}54 - 6{,}03 = 13{,}61\% \text{ (pierderi la calcinare)}$$

6. S-au cîntărit 0,5708 g dintr-un material ce conține oxalat de calciu anhidru. Proba a fost calcinată la 457°C și s-au degajat 146 cm^3 oxid de carbon, măsurați la această temperatură și la presiunea de o atmosferă.

Ce conținut procentual în oxalat de calciu a avut proba?
Se dau: $A_{Ca} = 40$; $A_C = 12$.

Rezolvare:



$$\frac{p \cdot v}{T} = \frac{v_0 p_0}{T_0}; \frac{1 \cdot 146}{730} = \frac{1 \cdot v_0}{273}; v_0 = \frac{273 \cdot 146}{730} = \frac{273}{5} = 54,60 \text{ cm}^3$$

$$CaC_2O_4 \longrightarrow CaCO_3 + CO$$

$M_{CaC_2O_4} = 128$; $M_{CO} = 28$; 1 mol CO ocupă în condiții normale un volum de 22,40 l.

$$\frac{128 \cdot 54,60}{22\,400} = \frac{54,60}{175} = 0,3120 \text{ g oxalat de calciu}$$

$$\frac{0,3120 \cdot 100}{0,5708} = 54,66\% \text{ oxalat de calciu.}$$

7. Ce cantitate de ioni de magneziu a fost antrenată la precipitarea oxalatului de calciu, dacă suma carbonat de calciu plus oxid de magneziu, corespunzătoare palierului de la 500°C este egală cu 0,3500 g, iar suma oxid de calciu plus oxid de magneziu de la 900°C este de 0,2075 g? (fig. 4.6).

Se dau: $A_{Ca} = 40$; $A_{Mg} = 24,32$ $A_C = 12$

Rezolvare:

$$m_{CaCO_3} + m_{MgO} = 0,3500 \text{ g}$$

$$m_{CaO} + m_{MgO} = 0,2075$$

$$m_{CO_2} = 0,3500 - 0,2075 = 0,1425$$

$$\frac{56 \cdot 0,1425}{44} = 0,1814 \text{ g CaO}$$

$$0,2075 - 0,1814 = 0,0261 \text{ g MgO}$$

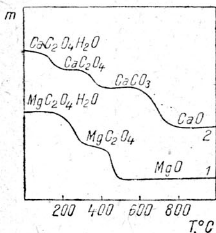


Fig. 4.6. Termograme:
1 — oxalat de magneziu; 2 — oxalat de calciu.

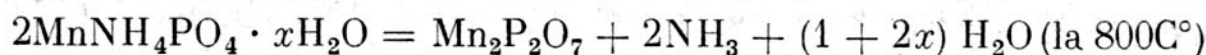
$$\frac{24,32 \cdot 0,0261}{40,32} = 0,0157 \text{ g } Mg^{2+}.$$

8. La analiza termogravimetrică a fosfatului de mangan și amoniu s-a constatat că o probă din această substanță cîntărește după uscare la 110°C, 0,4600 g. La 800°C, masa probei a devenit 0,3455 g, iar volumul de amoniac degajat, adus la condiții normale, a fost de 59,40 cm³. Cîte molecule de apă de cristalizare a conținut fosfatul de mangan și amoniu?

Se dau: $A_{Mn} = 55$; $A_N = 14$; $A_P = 31$.

Rezolvare:


$MnNH_4PO_4 \cdot xH_2O = MnNH_4PO_4 + xH_2O$ (la 110°C)


$2MnNH_4PO_4 \cdot xH_2O = Mn_2P_2O_7 + 2NH_3 + (1 + 2x)\ H_2O$ (la 800C°)

$M_{MnNH_4PO_4} = 168$

$$\frac{18 \cdot 59{,}40}{22\,400} = 0{,}0477 \text{ g } NH_3$$

$0{,}4600 - 0{,}3455 - 0{,}0477 = 0{,}0668$ g H_2O.

Din $(2 \cdot 168 + 2x \cdot 18)$ g $MnNH_4PO_4 \cdot xH_2O$ rezultă $(1 + 2x) \cdot$ $\cdot\ 18$ g H_2O

Din 0,4600 g $MnNH_4PO_4 \cdot xH_2O$ rezultă 0,0668 g H_2O

$0{,}0668\ (2 \cdot 168 + 2x \cdot 18) = 0{,}4600 \cdot 18(1 + 2x)$

$14{,}16\ x = 14{,}16;\ x = 1$

La 110°C, există $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$.

9. Se dau curbele T.G. și D.T.G. ale precipitatului de fosfat de magneziu și de amoniu cristalizat (fig. 4.7.). Se ia o probă de 0,5245 g ce conține ionul de magneziu. Se precipită fosfatul de magneziu și de amoniu.

a) Să se indice temperaturile de uscare și de calcinare a fosfatului de magneziu și de amoniu.

b) La temperatura de 100°C s-a adaptat un dispozitiv pentru captarea vaporilor de apă și a amoniacului. S-au obținut 350 cm³ (vapori de apă + amoniac) la temperatura de 500°C și la presiunea de o atmosferă.

Care este conținutul procentual în magneziu al probei?

Se dă: $A_{Mg} = 24{,}32$.

Rezolvare:

a) Se poate usca la temperatura obișnuită a camerei în vid, cînd se cîntărește $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$

— Se poate usca la 220°C și se cîntărește $MgNH_4PO_4$

— Se calcinează la o temperatură peste 500°C, cînd se cîntărește $Mg_2P_2O_7$.

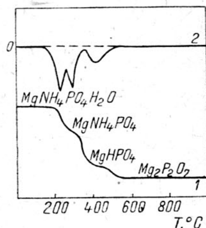
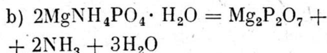


Fig. 4.7. Curbe termice ale fosfatului de magneziu și amoniu:
1 — curba T.G.; *2* — curba D.T.G.

b) $2MgNH_4PO_4 \cdot H_2O = Mg_2P_2O_7 +$
$+ 2NH_3 + 3H_2O$


$$\frac{v_0 p_0}{T_0} = \frac{v \cdot p}{T};\ v_0 = \frac{v p T_0}{p_0 T};\ v_0 =$$

$$= \frac{350 \cdot 273}{773} = 123{,}61 \text{ cm}^3$$

$$v_{0(H_2O)} = 3\frac{123,61}{5} = 74,166 \text{ cm}^3$$

$$v_{0(NH_3)} = 2\frac{123,61}{5} = 49,44 \text{ cm}^3$$

$$\frac{24,32 \cdot 49,44}{22400} = 0,0537 \text{ g } Mg^{2+}; \quad \frac{0,0537 \cdot 100}{0,5245} = 10,24\% \ Mg^{2+}.$$

10. În figurile 4·8 și 4·9 se prezintă curbele D.T.G. pentru hidroxidul de crom și respectiv cromatul de argint. Care sînt posibilitățile de prelucrare termică a celor două precipitate în vederea determinării cromului?

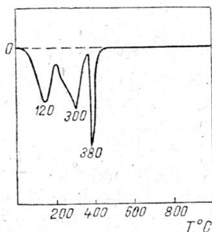


Fig. 4.8. Curba D.T.G. a hidroxidului de crom.

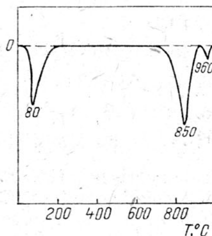


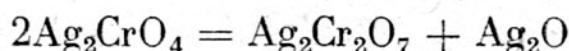
Fig. 4.9. Curba D.T.G. a cromatului de argint.

Rezolvare:

În cazul hidroxidului de crom (fig. 4.8)
— La 120°C se pierde apa de umectare;
— La 300°C se pierde o parte din apa de constituție;
— Între 330°—380°C este stabil $Cr_2O_3 \cdot H_2O$;
— La 380°C se pierde apa din $Cr_2O_3 \cdot H_2O$
— Peste 400°C este stabil Cr_2O_3.

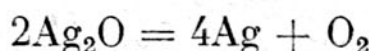
Pentru determinarea cromului se va calcina hidroxidul de crom la o temperatură mai mare de 500°C.

În cazul cromatului de argint (fig. 4.9).
— La 80°C se pierde apa de umectare
— Între 150—750°C este stabil Ag_2CrO_4
— La 850°C are loc descompunerea:



$$2Ag_2CrO_4 = Ag_2Cr_2O_7 + Ag_2O$$

— La 960°C se descompune oxidul de argint

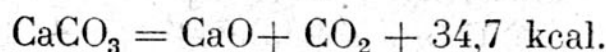


$$2Ag_2O = 4Ag + O_2$$

— Peste 960°C există un amestec de $Ag_2Cr_2O_7 + Ag$.

Pentru determinarea cromului sau argintului, se indică uscarea cromatului de argint la 150°C.

11. Reacția de descompunerea termică a carbonatului de calciu este exprimată prin ecuația:



$$CaCO_3 = CaO + CO_2 + 34{,}7 \text{ kcal.}$$

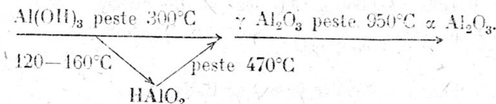
Să se determine căldura de formare a carbonatului de calciu pornind de la elemente. Căldurile de formare a oxidului de calciu și a bioxidului de carbon sînt: $-152{,}1$ și respectiv $-94{,}05$ kcal. mol^{-1}.

Rezolvare:

$$-(152{,}1 + 94{,}05 + 34{,}7) = -280{,}85 \text{ kcal} \cdot mol^{-1}.$$

12. În figura 4.10 se dau termogramele derivate ale hidraților oxidului de aluminiu. Din analiza acestor curbe să se indice schema de transformări ce au loc ca efect al variației temperaturii.

Rezolvare:



13. Se precipită oxalații de calciu, de stronțiu și de bariu dintr-o soluție ce conține acești ioni. În figura 4.11 sînt prezentate termogramele celor trei oxalați.

Masa precipitatului la 600°C = 0,5030 g;
Masa precipitatului la 800°C = 0,4150 g;
Masa precipitatului la 950°C = 0,3490 g.
Să se exprime compoziția amestecului în g de oxizi

Se dau: $A_{Ba} = 137{,}34$; $A_{Sr} = 87{,}60$; $A_{Ca} = 40$; $A_C = 12$.

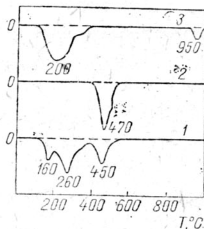


Fig. 4.10. Curbe D.T.G.: *1* — $Al(OH)_3$ (hidrargilit); *2* — $HAlO_2$ (bőhmit); *3* — $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$ amorf.

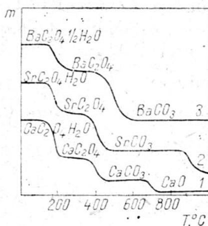


Fig. 4.11. Termograme: *1* — oxalat de calciu; *2* — oxalat de stronțiu; *3* — oxalat de bariu.

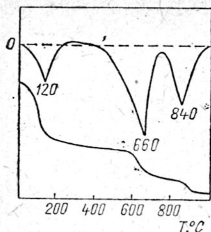


Fig. 4.12. Curbe termice ale unui dolomit:
1 — curba T.G.; *2* — curba D.T.G.

Rezolvare:

Din termograme reiese că:

— La 600°C faza solidă conține: $BaCO_3 + SrCO_3 + CaCO_3$

— La 800C° faza solidă conține: $BaCO_3 + SrCO_3 + CaO$

— La 950° faza solidă conține: $BaCO_3 + SrO + CaO$

$0,5030 - 0,4150 = 0,0880$ g CO_3 degajat din $CaCO_3$

$$\frac{56 \cdot 0,0880}{44} = 0,1120 \text{ g CaO}$$

$0,4150 - 0,3490 = 0,0660$ g CO_2 degajat din $SrCO_3$

$$\frac{103,60 \cdot 0,0660}{44} = 0,1554 \text{ g SrO}$$

$0,3490 - 0,1120 - 0,1554 = 0,0816$ g $BaCO_3$

$$\frac{153,34 \cdot 0,0816}{197,34} = 0,0634 \text{ g BaO.}$$

14. O probă de 0,2000 g dolomit este supusă unei termoanalize, obținîndu-se curbele TG și DTG din fig. 4.12. Prin uscare la 120°C se pierde apa de umectare. Prin calcinare la 600—700°C se pierde bioxidul de carbon din carbonatul de magneziu. Prin calcinare la temperatura de 840°C se pierde bioxidul de carbon din carbonatul de calciu.

Se dau: masa probei după uscare = 19/20 din masa inițială; masa probei peste 900°C este 2/3 din masa la 660°C; masa probei la 660°C — masa probei la 900°C = 0,0500 grame.

Se cere să se calculeze conținutul procentual exprimat în oxizi. Se dau: $A_{Ca} = 40$; $A_{Mg} = 24,32$ $A_C = 12$; $A_0 = 16$.

Rezolvare:

apa reprezintă 1/20 din 0,2000 = 0,0100 g;

$$\frac{0,0100 \cdot 100}{0,2000} = 5,00\% \ H_2O \text{ de umectare}$$

Se notează: x = masa probei la 660°C;

2/3 x = masa probei peste 900°C

$$x - \frac{2}{3}x = 0,0500 \text{ g } CO_2 \text{ (din } CaCO_3\text{)}; \ x = 0,1500 \text{ g } (MgO + CaCO_3)$$

$$\frac{2}{3}x = \frac{2}{3}0{,}1500 = 0{,}1000 \text{ g } (MgO + CaO)$$

$$0{,}1900 - 0{,}1500 = 0{,}0400 \text{ g } CO_2 \text{ (din } MgCO_3)$$

$$M_{MgO} = 40{,}32;\ M_{CO_2} = 44;\ M_{CaO} = 56$$

$$\frac{40{,}32 \cdot 0{,}0400 \cdot 100}{44 \cdot 0{,}2000} = 18{,}33\% \text{ MgO}$$

$$0{,}1500 - 0{,}1000 = 0{,}0500 \text{ g } CO_2 \text{ (din } CaCO_3)$$

$$\frac{56 \cdot 0{,}050 \cdot 100}{44 \cdot 0{,}2000} = 31{,}84\% \text{ CaO}$$

$$0{,}0400 + 0{,}0500 = 0{,}0900 \text{ g } CO_2;\ \frac{0{,}0900 \cdot 100}{0{,}2000} = 45{,}00\%\ CO_2.$$

15. În figura 4.13 sînt date curbele TG și ATD ale oxalatului de bariu.

Curba A.T.D.

— Vîrful endotermic de la 180°C indică pierderea apei;

— Vîrful exotermic de la 450°C reprezintă degajarea oxidului de carbon și combinarea sa cu oxigenul;

— Vîrful de la 520°C reprezintă descompunerea oxalatului de bariu;

— Vîrful de la 565°C marchează încetinirea reacției de descompunere și posibilitatea difuzării oxigenului în faza solidă, cînd apare iarăși un proces de ardere a oxidului de carbon;

— Vîrful de la 790°C indică transformarea carbonatului de bariu din forma ortorombică în forma hexagonală.

Curba TG

— Palier pînă la 180°C, stabil $BaC_2O_4 \cdot 1/2\ H_2O$;

— Între 180°—200° se pierde apa de cristalizare;

— Palier între 200°—400°, stabil BaC_2O_4;

— Între 420°—456° se pierde oxidul de carbon;

— Peste 456° stabil carbonatul de bariu.

a) Analizînd cele două curbe să se indice care sînt procesele fizice și chimice ce au loc cu schimbare de masă. Să se scrie reacțiile chimice indicîndu-se temperaturile.

b) Care sînt posibilitățile de uscare și calcinare a precipitatului?

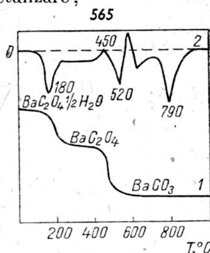


Fig. 4.13. Curbe termice ale oxalatului de bariu: 1 — curba T.G.; 2 — curba A.T.D.

Rezolvare:

a) Procesul fizic cu schimbarea masei are loc între 180°—200° cînd se pierde apa de umectare.

Procese chimice cu schimbarea masei:

Descompunerea oxalatului de bariu: $BaC_2O_4 = BaCO_3 + CO$ (între 420—456°C)

b) — Uscare la 105°—110°; se cîntărește $BaC_2O_4 \cdot 1/2H_2O$;

— Uscare între 200°—450°, se cîntărește BaC_4O_2;

— Calcinare la temperatură > 456°; se cîntărește $BaCO_3$.

b. Probleme și aplicații propuse

1. Utilizînd un derivatograf s-au trasat concomitent curbele TG, DTG și ATD ale bauxitei (fig. 4.14)

a) Care dintre aceste curbe aduce maximum de informații și care aduce minimum de informații?

Să se explice de ce?

b) Ce procese au loc la încălzirea bauxitei?

R.

a) Cele mai multe informații le dă curba ATD deoarece pe lîngă procesele fizice și chimice cu schimbarea masei, mai sesizează și procese fizice cu schimbarea entalpiei, dar fără schimbarea masei.

Cele mai puține informații le dă curba TG, deoarece înregistrează numai procese cu schimbare de masă, iar la utilizarea aparatelor cu sensibilitate mică, procesele ce se succed pot fi înregistrate ca un singur semnal.

b) — La 110°C se pierde apa de umectare;

— La 315°C se descompune $Al(OH)_3$ (hidrargilită); $Al(OH)_3 = HAlO_2 + H_2O$

— La 470°C se descompune $HAlO_2$ (bòehmit): $2HAlO_2 = Al_2O_3 + H_2O$;

— La 575°C are loc transformarea în $\gamma\ Al_2O_3$;

— La 950°C, $\gamma\ Al_2O_3$ trece în αAl_2O_3.

2. Analizîndu-se carbonatul de magneziu dintr-un dolomit s-a utilizat metoda analizei termodiferențiale, trasîndu-se în prealabil următoarea curbă de etalonare (fig. 4.15). S-a măsurat suprafața vîrfului

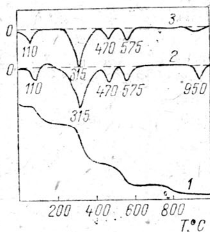


Fig. 4.14. Curbe termice ale bauxitei:

1 — curba T.G.; *2* — curba A.T.D.; *3* — curba D.T.G.

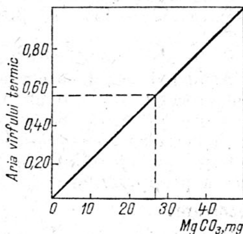


Fig. 4.15. Curbă de etalonare.

termic pentru proba analizată și s-a găsit egală cu 0,54 cm^2. Ce procent în carbonat de magneziu a conținut proba analizată dacă s-au luat 0,5000 g?

R. 5,20%.

3. Se analizează o probă ce conține 30% carbonat de bariu și 70% carbonat de calciu. Prin precipitarea ionilor de bariu și de calciu cu o soluție 10^{-1} m de acid sulfuric, s-au obținut 0,2000 g amestec de sulfați.

a) Care este mărimea probei?

b) Ce volum din soluția de acid sulfuric este necesar pentru precipitare, știind că s-a adăugat un exces de precipitant de 50%?

c) Curba termogravimetrică a celor doi sulfați prezintă un palier între 800°–950°C. La ce temperatură se va efectua calcinarea? Se dau: $A_{Ca} = 40$; $A_{Ba} = 137{,}34$; $A_S = 32$; $A_0 = 16$

R.

a) 0,1530 g; b) 19,55 cm^3; c) Se calcinează între 800–950°C.

4. Care este cantitatea de căldură absorbită la descompunerea termică a clorurii de amoniu în amoniac și acid clorhidric, dacă la combinarea unui mol de acid clorhidric cu un mol de amoniac se degajă 33,1 kcal?

R. 33,1 $kcal \cdot mol^{-1}$.

5. Se dă reacția: $Fe_2O_3 + 2Al \rightleftharpoons Al_2O_3 + 2\ Fe$. Să se aclculeze efectul termic, știind că: $\Delta H_{Al_2O_3} = -380\ kcal \cdot mol^{-1}$; $\Delta H_{Fe_2O_3} = -198{,}5\ kcal \cdot mol^{-1}$.

R. $-181{,}5\ kcal \cdot mol^{-1}$.

4.2. METODE ELECTROCHIMICE

Într-un mod foarte general se desemnează prin metode electrochimice, ansamblul mijloacelor de măsură analitice ce se bazează pe proprietățile electrochimice ale sistemelor studiate (de obicei soluții).

Electrochimia oferă o gamă largă și diversificată de posibilități pentru caracterizarea sistemelor și controlul fenomenelor ce pot avea loc în cadrul sistemelor studiate. Caracteristica generală a acestor metode o constituie faptul că, fie semnalul de intrare, fie cel de ieșire sau ambele semnale sînt de natură electrică: curent, tensiune electromotoare, conductanță ș.a.

În funcție de mărimea determinată sau definită de ecuația de bază folosită, metodele electrochimice pot fi clasificate în:

– Metode coulometrice (se determină cantitatea de electricitate);
– metode amperometrice (se determină intensitatea curentului);
– metode potențiometrice (se determină potențialul de electrod);

— metode conductometrice (se determină conductanța);
— metode cronometrice (se determină timpul).

O clasificare rațională a metodelor electrochimice are în vedere doi factori importanți care conferă anumite trăsături specifice acestor metode:

— modul de transport al materiei în soluție;
— natura și forma semnalului de intrare care determină natura și forma semnalului de ieșire.

Pornind de la aceste două criterii, metodele electrochimice uzuale se împart în trei grupe:

1) metode cu transport de materie prin convecție și difuzie. Soluții agitate, regim staționar, prezintă importanță reacțiile electrochimice:

— excitație prin curent (electrogravimetria amperostatică, coulometrie amperostatică, potențiometria ș.a.);
— excitație prin tensiune (electrogravimetria potențiostatică, titrarea amperometrică ș.a.).

2) Metode cu transport de materie prin difuzie. Soluție neagitată, regim tranzitoriu, prezintă importanță reacțiile electrochimice:

— excitație prin curent (polarografia amperostatică și osciloscopică, cromopotențiometria ș.a.);
— excitație prin tensiune (polarografia, titrarea amperometrică, cronoamperometria ș.a.).

3) Metode cu transport de materie prin migrare. Reacțiile de electrod nu prezintă importanță (conductometria).

4.2.1. Electrogravimetria

Electroliza este utilizată în chimia analitică ca o metodă pentru determinarea și separarea substanțelor în diverse moduri, după cum urmează:

— electrogravimetria se bazează pe depunerea substanței analizate pe un electrod și se cîntărește substanța depusă;
— coulometria măsoară cantitatea de electricitate consumată la depunerea electrolitică;
— polarografia măsoară intensitatea curentului limită de electroliză, care este proporțional cu concentrația substanței electroactive.

Termenul de electroliză include toate fenomenele ce au loc la electrozi (într-o celulă electrolitică) la trecerea curentului electric printr-o soluție sau topitură de electrolit.

Legile electrolizei (Faraday)

— Cantitățile de substanțe depuse sau dizolvate la electrozi sînt proporționale cu cantitatea de electricitate ce trece prin soluție;

— Cantitățile de substanțe depuse sau dizolvate la electrozi, atunci cînd se trec cantități egale de electricitate prin electroliți diferiți, sînt proporționale cu echivalenții chimici ai substanțelor.

Cele două legi sînt redate în relația următoare:

$$Q = \frac{i \cdot m_E \cdot t}{F}, \quad (1)$$

în care:

Q este cantitatea de substanță depusă, în grame;
m_E — masa echivalentă;
i — intensitatea curentului, în amperi;
t — timpul de trecere al curentului, în secunde;
F — constanta Faraday, aproximativ 96 500 coulombi.

Raportul m_E/F este constant pentru o anumită substanță și se numește *echivaent electrochimic.*

În procesul de electroliză intervin o serie de factori care influențează desfășurarea procesului ca: potențialul electrodului de lucru, potențialul de electroliză, densitatea de curent, natura și concentrația speciei electroactive, compoziția soluției analizate (pH, liganzi, depolarizatori, substanțe tensioactive), viteza de agitare a soluției, tempetatura ș.a.

Potențialul de electrod

La stabilirea echilibrului dinamic între o bară metalică scufundată într-o soluție ce cuprinde ionii săi, la interfața metal-soluție apare o diferență de potențial, care msoară tendința sistemului respectiv de a trimite ioni în soluție. Expresia potențialului de electrod se deduce din condiția generală de echilibru, conform căreia, la echilibru, valoarea potențialului termodinamic al lui *Gibbs* (G), ce exprimă lucrul util maxim al unei transformări reversibile, este zero ($-\Delta G = 0$).

În cazul proceselor de electrod, la suprafața acestuia se formează un strat dublu electric iar la trecerea ionilor prin acest strat se efectuează un lucru electric datorită diferenței de potențial create.

Se consideră un mol de ioni cu sarcina n și o diferență de potențial E; lucrul electric va fi egal cu nFE. Suma dintre potențialul corespunzător variației potențialului chimic $\Delta\mu$ și lucrul electric se numște *potențial electrochimic* $\Delta\bar{\mu}$

$$-\Delta G = \Delta\bar{\mu} = \Delta\mu + nFE = 0. \quad (2)$$

Variația potențialului chimic $\Delta\mu$ este dată de relația (conform convenției europene):

$$\Delta\mu = \mu_{solid} - \mu_{solutie}.$$

Potențialul chimic al ionilor din soluție este corelat cu activitatea acestora după relația:

$$\mu_{solutie} = \mu^\circ + \mathrm{RT}\ \ln a_{M^{n+}} \quad (3)$$

$$\Delta\mu = \mu_{solid} - \mu^\circ - \mathrm{RT}\ \ln a_{M^{n+}} + n\mathrm{FE} = 0 \quad (4)$$

$$E = \frac{\mu^\circ - \mu_{solid}}{n\mathrm{F}} + \frac{RT}{n\mathrm{F}} \ln a_{M^{n+}}. \quad (5)$$

Pentru un anumit electrod, raportul $\frac{\mu^\circ - \mu_{solid}}{nF}$ este o constantă(E°)

Trecînd la logaritmi zecimali, pentru temperatura de 25°C, $\frac{2,303\ RT}{F}$ $= 0,059$, de unde rezultă:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log a_{M^{n+}} \text{ (expresia lui } Nernst\text{)}. \qquad (6)$$

Pentru concentrații mici (tăria ionică tinde către zero), se poate aproxima:

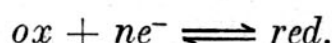
$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log C_{M^{n+}} \text{ (} C \text{ fiind concentrația)}. \qquad (7)$$

Mărimea E° este numită *potențial standard (normal) de electrod* și reprezintă potențialul la care se încarcă un electrod imersat într-o soluție une activitatea ionilor săi este egală cu unitatea.

Valorile absolute ale potențialelor standard nu se cunosc, dar sînt cunoscute valorile relative ale acestor potențiale, determinate în raport cu electrodul de hidrogen al cărui potențial standard este considerat convențional zero. Valorile potențialelor standard indică tendința diferiților electrozi de a accepta sau ceda electroni, după cum aceste valori sînt pozitive sau negative și cunoașterea lor servește la compararea diferiților electrozi între ei. În tabelul 4.1. sînt prezentate potențialele normale ale cîtorva sisteme redox.

Potențialul electrodului de lucru (catod sau anod) în cursul electrolizei determină procesul de electrod sub aspect calitativ și cantitativ, prin natura ionului care reacționează și prin gradul de avansare al reacției electrochimice. Ca electroliza să aibă loc, în cazul reducerilor pe catod, potențialul catodului trebuie să fie mai negativ, iar la oxidări pe anod, mai pozitiv decît potențialul de echilibru. Electroliza va decurge pînă cînd concentrațiile se vor stabili la valorile de echilibru determinate de potențialul de lucru ales.

Dacă se consideră un proces de reducere pe catod:



$$ox + ne^- \rightleftharpoons red.$$

Potențialul de echilibru este dat de relația lui *Nernst*, dedusă mai sus:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]\gamma_{ox}}{[red]\gamma_{red}} \cdot \qquad (8)$$

În cursul unei determinări, coeficienții de activitate (γ_{ox} și γ_{red}) pot fi considerați constanți și astfel se poate scrie:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]} \qquad (9)$$

$$E = E^{\circ\prime} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]} \text{ ; unde } E^{\circ\prime} = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}} \qquad (10)$$

Tabelul 4.1

Potențialele normale ale cîtorva sisteme redox

Forma oxidată	Forma redusă	Reacția	Potențial normal, V
Li^+	Li	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	−3,040
K^+	K	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	−2,900
Ba^{2+}	Ba	$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	−2,900
Sr^{2+}	Sr	$Sr^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sr$	−2,890
Ca^{2+}	Ca	$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	−2,870
Na^+	Na	$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	−2,710
Ce^{3+}	Ce	$Ce^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ce$	−2,480
Mg^{2+}	Mg	$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	−2,340
Th^{4+}	Th	$Th^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Th$	−1,900
Be^{2+}	Be	$Be^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Be$	−1,850
Ti^{3+}	Ti	$Ti^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ti$	−1,750
Al^{3+}	Al	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$	−1,660
Zr^{4+}	Zr	$Zr^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Zr$	−1,530
Mn^{2+}	Mn	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$	−1,180
Zn^{2+}	Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	−0,760
Cr^{3+}	Cr	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$	−0,710
U^{4+}	U^{3+}	$U^{4+} + e^- \rightleftharpoons U^{3+}$	−0,510
Fe^{2+}	Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	−0,440
Cd^{2+}	Cd	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	−0,400
Co^{2+}	Co	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	−0,280
Ni^{2+}	Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$	−0,250
Mo^{3+}	Mo	$Mo^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Mo$	−0,200
NO_2^-	NH_3	$NO_2^- + 6e^- + 6H_2O \rightleftharpoons NH_3 + 7HO^-$	−0,160
AgI	Ag	$AgI + e^- \rightleftharpoons Ag + I^-$	−0,150
NO_3^-	NO	$NO_3^- + 3e^- + 2H_2O \rightleftharpoons NO + 4HO^-$	−0,140
Sn^{2+}	Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	−0,140
Pb^{2+}	Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	−0,126
H^+	Pt, H_2	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pt,\ H_2$	0,000
AgBr	Ag	$AgBr + e^- \rightleftharpoons Ag + Br^-$	0,095
CuCl	Cu	$CuCl + e^- \rightleftharpoons Cu + Cl^-$	0,137
S	H_2S	$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$	0,140
Sn^{4+}	Sn^{2+}	$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,150
$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$	$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0,160
SbO^+	Sb	$SbO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Sb + H_2O$	0,210

Forma oxidată	Forma redusă	Reacția	Potențial normal, V
$AgCl$	Ag	$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0,222
BiO^+	Bi	$BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi + H_2O$	0,230
Hg_2Cl_2	Hg	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0,250
$HAsO_2$	As	$HAsO_2 + 3H^+ + 3e^- \rightleftharpoons As + 2H_2O$	0,250
Cu^{2+}	Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0,340
$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0,360
$Ag(NH_3)_2^+$	Ag	$Ag(NH_3)_2^+ + e^- \rightleftharpoons Ag + 2NH_3$	0,370
Co^{3+}	Co	$Co^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Co$	0,430
BrO_3^-	Br_2	$2BrO_3^- + 6H_2O + 10e^- \rightleftharpoons Br_2 12HO^-$	0,510
I_2	I^-	$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	0,540
Cu^{2+}	$CuCl$	$Cu^{2+} + Cl^- + e^- \rightleftharpoons CuCl$	0,560
H_3AsO_4	$HAsO_2$	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$	0,560
PbO_2	Pb	$PbO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Pb + 2H_2O$	0,670
O_2	H_2O_2	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0,680
Fe^{3+}	Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,770
Hg_2^{2+}	Hg	$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$	0,790
Ag^+	Ag	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	0,800
Hg^{2+}	Hg	$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	0,860
Cu^{2+}	CuI	$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI$	0880
ClO_4^-	ClO_3^-	$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$	1,000
Br_2	Br^-	$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	1,070
Pt^{2+}	Pt	$Pt^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pt$	1,200
O_2	H_2O	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,230
MnO_2	Mn^{2+}	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,280
ClO_4^-	Cl^-	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- \rightleftharpoons Cl^- + 4H_2O$	1,340
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,360
Cl_2	Cl^-	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,360
BrO_3^-	Br^-	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	1,440
Ce^{4+}	Ce^{3+}	$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1,440
ClO_3^-	Cl^-	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	1,450
PbO_2	Pb^{2+}	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,460
MnO_4^-	Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,500
BrO_3^-	Br	$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$	1,520
Co^{3+}	Co^{2+}	$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,840
F_2	F^-	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	2,850

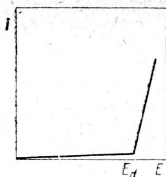


Fig. 4.16. Variația curentului într-o cuvă electrolitică în funcție de tensiunea electromotoare.

$E^{\circ\prime}$ se numește *potențial formal (aparent sau real).*

Într-o electroliză, concentrația formei oxidate descrește și a celei reduse crește (procesele catodice), catodul devenind mai negativ, iar în procesele anodice descrește concentrația formei reduse și crește concentrația formei oxidate, anodul devine mai pozitiv.

Tensiune de electroliză

Se consideră un proces clasic de electroliză, acela care implică o celulă electrolitică alcătuită din doi electrozi din material inert (platină, aur, nichel, cupru ș.a.) imersați în soluția de electrolizat, cărora li se aplică o tensiune electrică care permite obținerea unui curent potrivit procesului de electroliză.

Mărind treptat tensiunea electromotoare aplicată celor doi electrozi, curentul ce trece prin celulă variază după o curbă ca cea din fig. 4.16.

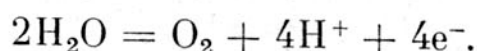
La început intensitatea curentului este mică și crește treptat pînă la o anumită valoare a tensiunii aplicate, cînd se observă o creștere rapidă. Din acest moment electroliza soluției devine continuă.

Extrapolînd curba intensitate-tensiune la curent zero se obține o tensiune electromotoare minimă ce trebuie aplicată din exterior celor doi electrozi, pentru a întreține o descompunere electrolitică continuă. Această tensiune poartă denumirea de *tensiune de descompunere a electrolitului.* La creșterea tensiunii electromotoare deasupra acestei valori, intensitatea curentului crește liniar după legea lui *Ohm.* Panta dreptei este inversa rezistenței.

Se consideră o celulă electrolitică alcătuită dintr-o soluție de sulfat de cupru, în mediu de acid sulfuric și doi electrozi de platină imersați în soluție. Se aplică la bornele celor doi electrozi o tensiune electromotoare externă, continuu crescătoare. La atigerea tensiunii de descompunere vor avea loc următoarele procese:

Reducerea ionului de cupru pe catod: $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$.

La anod se produce o oxidare echivalentă, cu degajare de oxigen din apă:



$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-.$$

Tensiunea electromotoare aplicată poate fi divizată în două părți: o parte care furnizează potențialul necesar pentru a învinge potențialele de reducere și oxidare ce au loc la catod și anod și o parte care face să treacă curent învingînd rezistența celulei. Tensiunea aplicată va fi egală cu:

$$E_{apl.} = E_a - E_c + Ri \quad (11)$$

în care:

E_a este potențialul anodului;
E_c — potențialul catodului;
R — rezistența celulei;
i — intensitatea curentului.

Pentru exemplul dat, potențialul de reducere la catod (care este electrodul de lucru dacă se urmărește determinarea cuprului prin depunere pe catod) va fi:

$$E_c = 0{,}340 + \frac{0{,}059}{2}\log\,[Cu^{2+}];\; E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}340\text{V}.$$

Pentru reacția la anod, potențialul de oxidare va fi dat de expresia:

$$E_a = 0{,}123 + \frac{0{,}059}{4}\log\frac{[H^+]^4}{p_{O_2}};\; E_{O_2/2H_2O} = 0{,}123\text{ V iar } pO_2$$

este presiunea oxigenului care poate fi considerată constantă.

Electroliza are loc atunci cînd între electrozi se aplică o tensiune electromotoare, în calculul căreia se ține seama de toate procesele ce au loc în celula electrolitică.

În afară de procesele de reducere și oxidare, la electrozi se produc și *fenomene de polarizare* (polarizare electrochimică, polarizare de concentrație, polarizare chimică sau supratensiune de activare) care necesită un surplus de tensiune.

Tensiunea de electroliză insumează tensiunile: de descompunere, de polarizare și cea pentru învingerea rezistenței celulei:

$$E_e = E_a - E_c + w_c + w_a + Ri$$

în care:

E_e — tensiunea de electroliză;
w_c — supratensiunea catodului;
w_a este supratensiunea anodului.

Supratensiunile gazelor au valori mari și depind de materialul electrodului, de starea suprafeței electrodului, de densitatea curentului, de temperatură ș.a.

În tabelul 4.2. sînt prezentate supratensiunile hidrogenului pe diferiți catozi.

Tabelul 4.2.

Supratensiunea hidrogenului, V

Catod	Densitatea de curent	
	0,01 A/cm²	0,10 A/cm²
platină	0,09	0,16
aur	0,40	1,00
argint	0,30	0,90
mercur	1,20	1,30
cupru	0,40	0,80
stibiu	0,40	—
bismut	0,40	—
plumb	0,40	1,20
staniu	0,50	1,20
nichel	0,30	0,70
cadmiu	—	1,20
zinc	0,70	1,10

Supratensiunea hidrogenului este mai mare

pentru catozi confecționați din bismut, cadmiu, plumb, staniu, zinc și mai ales din mercur.

Supratensiunea oxigenului este pentru electrodul de platină de maximum 0,500 V.

Supratensiunile ionilor metalici sînt mici de ordinul 0,200—0,300 V și depind de natura ionului, de natura electrodului, de compoziția soluției. În determinările uzuale, aceste supratensiuni sînt neglijate.

Supratensiunile halogenilor sînt foarte mici pentru majoritatea anozilor.

Tensiunea de electroliză, pentru exemplul ales, se va calcula după relația:

$$E_e = 1{,}230 - 0{,}340 + 0{,}500 + iR = 1{,}390 + iR.$$

Separarea unui ion metalic se consideră completă dacă concentrația lui scade de 10^5 ori. Pentru a realiza această separare, potențialul catodului trebuie să fie mai negativ cu $5 \cdot \frac{0{,}059}{n}$ V decît potențialul inițial.

Densitatea de curent

Rapiditatea unei determinări prin depunere electrolitică depinde, în primul rînd, de valoarea intensității de curent și anume viteza depunerii crește cu creșterea acesteia. Nu se depășește totuși o anumită limită, deoarece la densități de curent mari, se poate atinge tensiunea de descompunere a altor ioni din soluție (ca de exemplu ionii de hidrogen) care eliberează gaze, ceea ce conduce la depuneri cu aderență slabă pe electrod. Densitatea de curent determină potențialul electrodului și structura depozitului.

Valoarea densității de curent, pe un electrod staționar, depinde de o serie de factori, după relația:

$$i = \frac{nFD}{(1 - n_c)\delta} C \qquad (12)$$

în care:

i este densitatea curentului, în A/cm^2;
n — numărul de electroni participanți la procesul electrochimic;
F — constanta Faraday, ≈ 96500 coulombi;
D — coeficient de difuzie, $cm^2 \cdot sec^{-1}$;
n_c — numărul de transport al cationului ce se reduce;
δ — grosimea stratului de difuzie, cm;
C — concentrația, $mol \cdot l^{-1}$.

Pentru un anumit ion și o concentrație dată, valoarea densității de curent crește dacă coeficientul de difuzie și numărul de transport al ionului sînt mari, iar grosimea stratului de difuzie este mică. Creșterea valorii coeficientului de difuzie se poate realiza prin încălzirea soluției, iar grosimea stratului de difuzie se reduce la agitarea soluției.

În cazul electrozilor rotativi, densitatea de curent variază și cu numărul de rotații al electrozilor.

Compoziția electrolitului

Separarea a două sau mai multe specii electroactive necesită o depunere selectivă a uneia în prezența celorlalte. Condiția selectivității cere ca potențialele de depunere ale speciilor să difere cu o anumită valoare, dedusă din relația *Nernst* (aplicată electrodului de lucru, în condiții de separare optimă).

Diferențierea potențialelor de depunere se poate face prin modificarea parametrilor care determină valoarea acestor potențiale. O influență considerabilă o prezintă compoziția soluției de electrolit (pH, agenți de complexare, depolarizatori, substanțe tensioactive).

Influența p*H-ului* Ionii metalici, în mediu necomplexant, sînt prezenți în soluție sub formă de acvocomplecși, care de fapt sînt speciile ce se reduc pe catod:

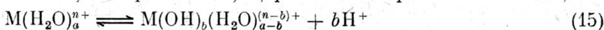


$$M(H_2O)_a^{n+} + ne^- = M + a\,H_2O \qquad (13)$$

iar potențialul catodului este dat de relația:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \log\,[M(H_2O)_a^{n+}]. \qquad (14)$$

În funcție de pH-ul soluției, pot avea loc procese reversibile, ca:



$$M(H_2O)_a^{n+} \rightleftharpoons M(OH)_b(H_2O)_{a-b}^{(n-b)+} + bH^+ \qquad (15)$$

Constanta echilibrului este:

$$\beta = \frac{[M(OH)_b(H_2O)_{(a-b)}^{(n-b)+}]\,[H^+]^n}{[M(H_2O)_a^{n+}]}. \qquad (16)$$

Concentrația totală a ionilor metalici din soluție este:

$$[M^{n+}]_t = [M(OH)_b\,(H_2O)_{(a-b)}^{(n-b)+}] + [M(H_2O)_a^{n+}] =$$
$$= [M(H_2O_a^{n+}]\left(1 + \frac{\beta}{[H^+]^b}\right). \qquad (17)$$

Înlocuind $[M(H_2O)_a^{n+}]$ din relația *Nernst*, se obține:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n}\log\frac{[M^{n+}]_t}{1 + \frac{\beta}{[H^+]^b}} = E^\circ + \frac{0{,}059}{n}\log\,[M^{n+}]_t -$$
$$\frac{0{,}059}{n}\log\left(1 + \frac{\beta}{[H^+]^b}\right). \qquad (18)$$

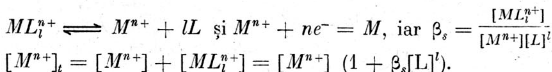
Potențialul de echilibru al catodului variază deci cu pH-ul soluției. Dacă $[H^+]^b \gg \beta$, ultimul termen al ecuației este zero și E este independent de pH. Cînd $[H^+]^b \ll \beta$, se poate neglija 1 față de $\frac{\beta}{[H^+]^b}$ și ecuația de mai sus se poate scrie:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n}\log\,[M^{n+}]_t - \frac{0{,}059}{n}\log\frac{\beta}{[H^+]^b} = E^\circ +$$
$$\frac{0{,}059}{n}\log\,[M^{n+}]_t - \frac{0{,}059}{n}\log\beta - \frac{0{,}059}{n}\,bp\mathrm{H} \qquad (19)$$

potențialul catodului se deplasează spre valori mai negative cu $\frac{0{,}059\,b}{n}$ V la o creștere a pH-ului cu o unitate.

Separarea prin electroliză a doi cationi cu potențiale standard apropiate este posibilă pentru cazurile cînd raportul $\beta/[H^+]^b$ diferă suficient.

Efectul agenților de complexare (liganzilor). Adăugînd un agent de complexare care formează un complex stabil cu unul dintre ioni metalici, potențialul de descărcare al acestui ion complex pe catod devine mai negativ. Se consideră ionul metalic M^{n+} complexat cu ligandul L, formîndu-se ionul complex ML_l^{n+}. Ionul complex ML_l^{n+} se descarcă la catod printr-un proces reversibil, după reacțiile:



$$ML_l^{n+} \rightleftharpoons M^{n+} + lL \text{ și } M^{n+} + ne^- = M, \text{ iar } \beta_s = \frac{[ML_l^{n+}]}{[M^{n+}][L]^l}$$

$$[M^{n+}]_t = [M^{n+}] + [ML_l^{n+}] = [M^{n+}]\ (1 + \beta_s[L]^l).$$

Potențialul de echilibru al catodului se exprimă prin relația:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n}\log\,[M^{n+}] = E^\circ + \frac{0{,}059}{n}\log\ [M^{n+}]_t -$$

$$-\frac{0{,}059}{n}\log\ (1 + \beta_s[L]^l).$$

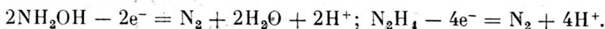
Pentru majoritatea cazurilor produsul $\beta_s\ [L]^l$ este mult mai mare decît unitatea și ecuația devine:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n}\log\,[M^{n+}]_t - \frac{0{,}059}{n}\log\ \beta_s\ [L]^l. \tag{20}$$

Depunerea selectivă a doi sau a mai multor ioni metalici cu potențiale standard apropiate, se poate realiza prin adăugarea de complexanți convenabili, care conduc la distanțarea potențialelor de depunere.

Efectul depolarizatorilor. Substanțele adăugate în soluție cu scopul de a stabiliza potențialul electrodului de lucru la o anumită valoare se numesc *depolarizatori.* Ei impiedică producerea unor reacții electrochimice jenante. Dacă potențialul de descărcare al depolarizatorului este situat între potențialele de depunere a doi ioni prezenți în soluție, ionul mai ușor reductibil se poate determina selectiv. Acidul azotic este un depolarizator catodic general, deoarece după reacția: $NO_3^- + 10H^+ + 8e^- = NH_4^+ + 3H_2O$ înlătură degajarea hidrogenului la catod către sfîrșitul electrolizei, cînd potențialul catodului devine mai negativ datorită micșorării concentrației ionilor metalici (se atinge potențialul de reducere al ionilor hidrogen).

Depolarizatorii anodici acționează în mod analog, stabilizînd potențialul anodului. Ca depolarizatori anodici se folosesc frecvent hidroxilamina și hidrazina.



$$2NH_2OH - 2e^- = N_2 + 2H_2O + 2H^+;\ N_2H_4 - 4e^- = N_2 + 4H^+.$$

Substanțele tensioactive contribuie la micșorarea curentului de schimb, modificînd reversibilitatea (viteza) proceselor de electrod.

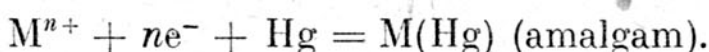
Temperatura influențează densitatea de curent prin mărirea coeficientului de difuzie al ionilor și deci mărește viteza de depunere. De asemenea, stabilitatea complecșilor depinde de temperatură și de aceea modificarea temperaturii, poate constitui un mijloc de distanțare a potențialelor de descărcare, contribuind astfel la depunerea selectivă a ionilor.

4.2.2. Electroliza cu catod de mercur

Catodul de mercur posedă două proprietăți importante: 1) formează amalgame cu o serie de metale, ceea ce contribuie la deplasarea potențialelor de depunere a ionilor metalici pe mercur, acestea devenind mai pozitive în raport cu potențialele de reducere; 2) supratensiunea hidrogenului pe mercur este foarte mare, ceea ce permite depuneri din soluții puternic acide.

Catodul de mercur nu servește în general la determinări prin depunere, deoarece prezintă dificultăți la cîntărirea și purificarea mercurului înainte și după depunere. Se utilizează ca mijloc de separare, chiar a unor cantități apreciabile de anumiți ioni metalici care stînjenesc, în vederea determinării ulterioare a urmelor de alte elemente. Așa se pot separa elementele alcaline, alcalino-pămîntoase, ferul, cromul, nichelul, zincul și chiar manganul în anumite condiții.

Reacția la electrod este următoarea:



$$M^{n+} + ne^- + Hg = M(Hg) \text{ (amalgam).}$$

Potențialul electrodului este:

$$E = E_a^\circ + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{a_M{}^{n+} \cdot a_{Hg}}{a_M(\mathrm{Hg})} \qquad (21)$$

în care:

E_a° este potențialul normal al electrodului de amalgam;
$a_M{}^{n+}$ — activitatea ionilor metalici pe suprafața electrodului;
a_{Hg} — activitatea mercurului în amalgam;
$a_{M(Hg)}$ — activitatea amalgamului pe suprafața electrodului.

Deoarece amalgamul format este în concentrație mică, se poate considera a_{Hg} egală cu activitatea mercurului pur și deci constantă, iar coeficienții de activitate, de asemenea, constanți. Rezultă relația potențialului de electrod în funcție de concentrație:

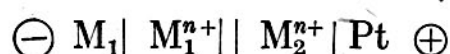
$$E = E_a^\circ + \frac{0{,}059}{n} \log a_{Hg} \frac{\gamma_M{}^{n+}}{\gamma_{M(Hg)}} + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[M^{n+}]}{[M(Hg)]} = E^{0\prime} + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[M^{n+}]}{[M(Hg)]}$$

în care: $E^{\circ\prime}$ este potențialul formal.

4.2.3. Electroliza internă

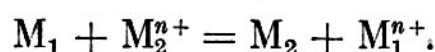
Electroliza internă este o tehnică particulară a metodei electrogravimetrice ce utilizează doi electrozi scurtcircuitați. Funcționează spontan, fără sursă exterioară de curent electric. Un electrod este confecționat dintr-un metal nobil (platină), iar al doilea electrod este un metal cu valoarea potențialului de electrod mai negativă decît a sistemului analizat.

Electroliza are loc datorită creerii unei tensiuni electromotoare în pila galvanică, de forma:



$$\ominus\ M_1 |\ M_1^{n+} ||\ M_2^{n+} |\ Pt\ \oplus$$

iar reacția de înlocuire este:



$$M_1 + M_2^{n+} = M_2 + M_1^{n+}.$$

Se consideră M_1 cu potențial de electrod mai negativ decît M_2 și ambii ioni metalici cu sarcina n. Tensiunea electromotoare a pilei este:

$$E = E^\circ_{M_1} - E^\circ_{M_2} + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[M_1^{n+}[}{[M_2^{n+}]}. \qquad (22)$$

Tensiunea electromotoare a celulei determină selectivitatea electrolizei și se poate regla prin alegerea convenabilă a anodului; cu cît potențialul anodului este mai apropiat de cel al catodului, cu atît determinarea va fi mai selectivă.

Se utilizează la determinarea și separarea ionilor metalici în urme.

Se realizează în două moduri: 1) fără diafragmă cînd electrozii se cufundă direct în soluția de analizat și 2) cu diafragmă, unde spațiul catodic ce conține soluția de analizat este separat de cel anodic, ce conține un electrolit inert, ales în funcție de ionii analizați.

4.2.4. Separări electrolitice

Fiecare specie electroactivă are un potențial de descompunere calculat după relația lui *Nernst*, în condițiile reale de lucru. Separarea se realizează la potențiale optime de separare, care nu întotdeauna se pot stabili din considerații teoretice. Potențialul de depunere a unui metal, în prezența unui alt ion metalic, poate să difere considerabil de potențialul la care acest metal s-ar depune singur, dintr-o soluție pură. Din această cauză, calcularea potențialului optim de separare este dificilă și se determină experimental, trasînd curbe intensitate-potențial, pentru sistemele prezente (curbe de polarizare).

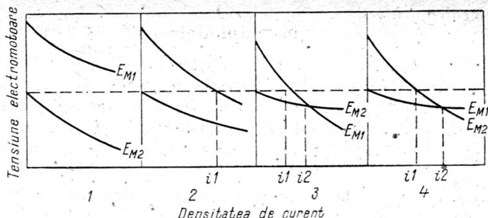


Fig. 4.17. Curbe de polarizare.

Se consideră doi ioni metalici M_1^{n+} și M_2^{n+} a căror separare electrolitică depinde de valoarea potențialelor de depunere:

$$E_{M_1} = E^\circ_{M_1} + \frac{0{,}059}{n} \log\, [M_1^{n+}] - w_{M_1} \tag{23}$$

$$E_{M_2} = E^\circ_{M_2} + \frac{0{,}059}{n} \log\, [M_2^{n+}] - w_{M_2}. \tag{24}$$

Se reprezintă grafic E_{M_1} și E_{M_2} în funcție de densitatea curentului. În figura 4.17 sînt prezentate patru tipuri de curbe de polarizare.

1) La orice densitate de curent $E_{M_1} > E_{M_2}$ va avea loc depunerea metalului M_1, fără ca M_2 să se depună;

2) La densități mici de curent și $E_{M_1} > E_{M_2}$ se depune numai metalul M_1. La valori ale densității de curent mai mari ca i_1 se depun concomitent ambii ioni preponderînd depunerea metalului M_1;

3) Pînă la intensitatea de curent i_1 se depune metalul M_1. Între densitățile de curent i_1 și i_2 se depun simultan ambele metale. La densități de curent mai mari decît i_2 predomină depunerea metalului M_2.

4) Dacă potențialul de depunere al metalului M_2 este mai pozitiv decît al metalului M_1, pînă la densitatea de curent i_1 se depune exclusiv metalul M_2, între i_1 și i_2 se depun simultan ambele metale, iar după densitatea de curent i_2 predomină depunerea lui M_1.

Pentru realizarea diferenței convenabile dintre potențialele de depunere ale sistemelor prezente în soluție se acționează cum s-a arătat mai sus, prin variația pH-ului, prin complexare, cu ajutorul depolarizatorilor ș.a.

Separarea la potențial controlat. Viteza și selectivitatea proceselor de electrod poate fi mărită controlînd potențialul electrodului de lucru, prin introducerea unui electrod de referință auxiliar, iar valoarea acestui potențial se menține practic constantă prin schimbarea continuă a tensiunii aplicate pe electrozii celulei, cu ajutorul unor circuite electronice capabile să mărească sau să micșoreze automat tensiunea aplicată.

Diferența de potențial dintre catodul de lucru și electrodul de referință este dată de relația.

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \log [M^+] - w_c - E_{ref}. \tag{25}$$

La depunerea ionului M^{n+}, concentrația acestuia scade și potențialul catodului ia valori din ce în ce mai negative. Pentru a evita depunerea altui metal prezent, se controlează tensiunea catodului încît aceasta să nu ajungă la valoarea la care se poate depune un alt metal. Se oprește electroliza cînd intesitatea a scăzut la o valoare constantă de ordinul 10—20 miliamperi.

4.2.5. **Coulometria**

Metodele coulometrice se bazează pe măsurarea exactă a cantității de electricitate ce trece prin soluție la electroliza substanței analizate.

Cantitatea de substanță se calculează direct după legea *Faraday*

$$Q = \frac{qM}{nF} \tag{26}$$

în care:

Q este cantitatea de substanță analizată, în g;
q — număr coulombi;
M — masa moleculară (atomică) a substanței;
n — număr de electroni participanți la reacția de la electrod;
F — *Faraday* $\approx$ 96500 coulombi · val^{-1}.

Condiția aplicabilității legii lui *Faraday* este ca randamentul de curent al electrolizei să fie de 100%.

Analiza coulometrică se realizează: 1) la potențial controlat (coulometria potențiostatică) și 2) la potențial variabil (coulometria amperostatică).

Coulometria la potențial controlat. Metoda directă constă din: 1) depunerea substanței analizate pe catod; 2) dizolvarea anodică a acesteia; 3) reducerea sau oxidarea directă în soluție. Ca să aibă loc numai reacția dorită, deci să nu interfere și alte reacții, se menține potențialul electrodului de lucru la o valoarea constantă, cu ajutorul unui potențiostat. Randamentul curentului de 100% se obține atunci cînd intensitatea electrolizei nu este superioară curentului de difuzie altfel, ionul activ se epuizează în vecinătatea electrodului și nu se pot produce alte reacții secundare. Rezultă că, odată ce substanța studiată reacționează la suprafața electrodului, intensitatea curentului scade de la valoarea inițială, relativ-mare, la o valoare ce tinde către zero (la sfîrșitul reacției). Teoretic, ea variază logaritmic în funcție de timp:

$$i_t = i_0\, e^{-k't} = i_0 10^{-kt} \text{ în care: } k = \frac{k'}{2{,}303} \tag{27}$$

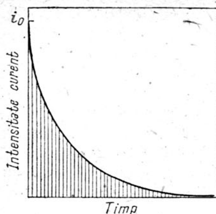


Fig. 4.18. Metodă grafică de integrare a funcţiei $i = f(t)$ în coulometrie.

în care:

i_t este intensitatea curentului la timpul t;
i_0 — intensitatea iniţială a curentului;
e — baza logaritmilor naturali;
k — constantă;
t — timpul.

Intensitatea curentului devine zero într-un timp infinit. Măsurarea se opreşte în general cînd valoarea sa a scăzut la 0,10% din valoarea iniţială.

Coulometria la potenţial variabil. Pentru determinarea cantităţilor în urme (de ordinul 10^{-9} g) se procedează la depunerea cantitativă a metalului prin electroliză la potenţial constant şi apoi se supune unei dizolvări anodice. Cantitatea de metal depusă este calculată din curba intensitate în funcţie de timp înregistrată în timpul dizolvării depozitului, cu ajutorul unui potenţiometru înregistrator. Figura alăturată reprezintă o asemenea curbă. Corecţia cantităţii de electricitate corespunzătoare curentului de fond se face scăzînd din intensitatea măsurată, curentul rezidual măsurat pe o probă oarbă.

Numărul de coulombi poate fi determinat în mai multe feluri. Utilizînd un procedeu grafic, se măsoară aria cuprinsă sub curbă (figura 4.18) şi se trasează o curbă de etalonare. Se poate calcula cantitatea de electricitate introducînd în expresia matematică a cantităţii de electricitate, valorile experimentale scoase din curba intensitate în funcţie de timp:

$$q = \int_0^\infty i\mathrm{d}t = \int_0^\infty i_0 \mathrm{e}^{-kt}\,\mathrm{d}t = \left[-\frac{i_0}{k}\mathrm{e}^{-kt}\right]_0^\infty . \qquad (28)$$

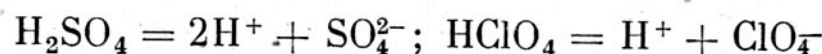
Cel mai utilizat procedeu constă într-o titrare coulometrică unde titrantul se generează electrolitic.

a. Probleme şi aplicaţii rezolvate

1. Să se calculeze tensiunile echilibrelor de descompunere a următorilor electroliţi (în toate cazurile s-au folosit electrozi de platină).

a) acid sulfuric 10^{-1} m; b) acid sulfuric 10^{-2} m; c) acid percloric 10^{-2} m. Supratensiunea oxigenului este 0,400 V, iar supratensiunea hidrogenului 0,100 V.

Rezolvare:



$H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$; $HClO_4 = H^+ + ClO_4^-$

Reacţia la catod: $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$; $E_c = 0 + 0{,}059 \log [H^+] - 0{,}100$

Reacţia la anod: $2H_2O - 4e^- \rightleftharpoons O_2 + 4H^+$; $E_a = 1{,}230 +$

$+ 0{,}059 \log [H^+] + 0{,}400$

a) $E_d = E_a - E_c = 1{,}230 + 0{,}500 = 1{,}730$ V

b) $E_c = 0 + 0{,}059 \log [H^+] - 0{,}100$;

$E_a = 1{,}230 + 0{,}059 \log [H^+] + 0{,}400$

$E_d = 1{,}230 + 0{,}500 = 1{,}730$ V

c) $E_d = 1{,}730$ V.

2. Care este tensiunea de electroliză aplicată unui cuplu de doi electrozi de platină (fiecare are aria 50 cm^2) imersaţi într-o soluţie de azotat de argint 10^{-2} m, densitatea de curent fiind 0,02 A/cm^2, pH-ul soluţiei este zero, iar rezistenţa celulei 0,30 ohmi? Supratensiunea la catod se consideră 0,100 V, iar la anod 0,500 V. Se dau:

$E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0{,}800$ V. $E^\circ_{O_2/2H_2O} = 1{,}230$ V.

Rezolvare:

Reacţii la electrozi:

Catod $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$; $E_c = 0{,}800 + 0{,}059 \log [Ag^+] - 0{,}100 =$

$= 0{,}582$ V.

Anod $2H_2O - 4e^- \rightleftharpoons O_2 + 4H^+$; $E_a = 1{,}230 + 0{,}059 \log [H^+] +$

$+ 0{,}500 = 1{,}730$ V

$E_e = E_a - E_c + Ri$; $Ri = 0{,}30 \cdot 0{,}02 \cdot 50 = 0{,}300$ V

$E_e = 1{,}730 - 0{,}582 + 0{,}300 = 1{,}448$ V.

3. Se electrolizează o soluţie de sulfat de cupru $5 \cdot 10^{-2}$ m, utilizînd electrozi de platină. De cîte ori scade concentraţia ionilor de cupru cînd începe să se degajă hidrogen, cunoscînd că pH-ul soluţiei este 1. Se consideră supratensiunea la catod 0,150 V, iar la anod 0,600 V. Se dau:

$E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}340$ V; $E^\circ_{2H^+/H_2} = 0{,}000$ V; $E^\circ_{O_2/2H_2O} = 1{,}230$ V.

Rezolvare:

Reacţiile la electrozi:

Anod: $2H_2O - 4e^- \rightleftharpoons O_2 + 4H^+$; $E_a = 1{,}230 + 0{,}059 \log [H^+] + 0{,}600$

Catod: $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$; $E_{c(Cu)} = 0{,}340 + \frac{0{,}059}{2} \log [Cu^{2+}] - 0{,}150$

$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$; $E_{c(H_2)} = 0{,}000 + 0{,}059 \log [H^+] - 0{,}150 = -0{,}209$

$$-0,209 = 0,340 + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{2+}] - 0,150$$

$$[Cu^{+2}] = 10^{-13,52} = 3 \cdot 10^{-14}$$

$$\frac{5 \cdot 10^{-2}}{3 \cdot 10^{-14}} = 1,657 \cdot 10^{12}.$$

4. Cum se modifică potențialul catodului, la electroliza unei soluții de sulfat de cupru 10^{-1} m, cînd se efectuează electroliza din mediul amoniacal, concentrația amoniacului fiind 1 molar.
Se dau: $E^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0,340$ V; $\beta_{s(Cu(NH_3)_4^{2+})} = 2 \cdot 10^{13}$.

Rezolvare:

$$E_c = 0,340 + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{2+}] = 0,340 - \frac{0,059}{2} = 0,310 \text{ V}$$

$$E_c = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log [M^{n+}]_t - \frac{0,059}{n} \log \beta_s [L]^l$$

$$E_c = 0,340 + \frac{0,059}{2} \log 10^{-1} - \frac{0,059}{2} \log 2 \cdot 10^{13} = 0,340 - 0,030 -$$

$$- 0,392 = -0,082 \text{ V}.$$

5. Care trebuie să fie tensiunea aplicată pentru efectuarea electrolizei sulfatului de cadmiu, la o intensitate a curentului de 1,50 A? Rezistența celulei este de 0,4 Ω, iar tensiunea de polarizare totală de 0,700 V Sursa de curent este o baterie de acumulatori formată din 4 elemente, tensiunea fiecăruia este 1,25 V. Ce rezistență trebuie conectată în serie cu electrolizorul pentru a se obține intensitatea de curent necesară?

$$E^{\circ}_{Cd^{2+}/Cd} = -0,403 \text{ V}.$$

Tensiunea pentru învingerea rezistenței celulei este:

$$E = iR = 1,500 \cdot 0,400 = 0,600 \text{ V}$$

$$E_e = 0,700 + 0,600 = 1,300 \text{ V}$$

$$1,250 \cdot 4 = 5,000 \text{ V}$$

$$5,000 - 1,300 = 3,700 \text{ V}$$

$$3,700 = 1,500 \cdot R; \quad R = \frac{3,700}{1,500} = 2,467 \ \Omega.$$

6. Se dizolvă 0,2000 g aliaj cupru-zinc, ce mai conține și impurități nedeterminabile. Cuprul se separă electrolitic din soluție de acid sulfuric 1 m, iar după aceea zincul se determină prin precipitare și calcinare la pirofosfat de zinc. Intensitatea curentului de electroliză a fost de 0,3 A,

rezistenţa celulei de 2,2 Ω, tensiunea de electroliză de 2 V, supratensiunea oxigenului pe anod de 0,402 V, supratensiunea la catod neglijabilă, timpul de electroliză 20 min. Cantitatea de pirofosfat de zinc obţinută este de 0,1505 grame.

Se dau: $A_{Cu} = 63{,}54$; $A_{Zn} = 65{,}37$; $M_{Zn_2P_2O_7} = 304{,}74$; $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}340$ V; $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}760$ V.

a) Să se calculeze procentul de cupru din probă; b) Să se explice de ce nu se depune şi zincul în aceste condiţii? c) Să se exprime compoziţia procentuală a aliajului.

Rezolvare:

$E_e = E_a - E_c + w_a + w_c + Ri$; $E_a = 1{,}230 + 0{,}059 \log [H^+] =$

$= 1{,}230 + 0{,}059 \log 2 = 1{,}248$ V.

$2 = 1{,}248 - E_c + 0{,}402 + 0{,}660$; $E_c = 0{,}310$ V

$$0{,}310 = 0{,}340 + \frac{0{,}059}{2} \log [Cu^{2+}]; \quad [Cu^{2+}] = 10^{-\frac{2 \cdot 0{,}030}{0{,}059}} = 10^{-1}$$

$$Q = \frac{0{,}30 \cdot 31{,}77 \cdot 1\,200}{96\,500} = 0{,}1185 \text{ g } Cu^{2+}; \quad \frac{0{,}1185 \cdot 100}{0{,}2000} = 59{,}25\% Cu^{2+}.$$

b) Potenţialul de depunere al sistemului zinc are valoare negativă şi în condiţiile de lucru date, zincul nu se reduce la catod.

c) $\frac{2 \cdot 65{,}37 \cdot 0{,}1505}{304{,}74} = 0{,}0646$ g Zn^{2+}; $\frac{0{,}0646 \cdot 100}{0{,}2000} = 32{,}28\%$ Zn^{2+}

59,25% Cu^{2+}; 32,28% Zn^{2+}; 8,47% componenţi nedeterminabili.

7. Teoretic, a) care trebuie să fie *p*H-ul unei soluţii, astfel încît concentraţia ionului de nichel din soluţie să fie redusă prin electroliză la 10^{-6} m, fără ca să se degajă hidrogen. Supratensiunea hidrogenului este 0,300 V. b) Să se repete calculele pentru zinc şi aluminiu. c) Ce supratensiune a hidrogenului se cere pentru electroliza de mai sus a aluminiului încît soluţia să aibă *p*H-ul 10? Se dau: $E^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0{,}250$ V; $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}760$ V; $E^0_{Al^{3+}/Al} = -1{,}660$ V.

Rezolvare:

a) (Ni); $E_c = -0{,}250 + \frac{0{,}059}{2} \log 10^{-6} = -0{,}427$ V

(H): $-0{,}427 = 0{,}000 + 0{,}059 \log [H^+] - 0{,}300$;

$$[H^+] = 10^{-\frac{(0{,}427 - 0{,}300)}{0{,}059}} = 10^{-2{,}15}; \quad pH = 2{,}15$$

b) (Zn): $E_c = -0,760 + \frac{0,059}{2} \log 10^{-6} = -0,937$ V;

$$[H^+] = 10^{-\frac{(0,937 - 0,300)}{0,059}} = 10^{-10,79}; \quad pH = 10,79$$

(Al): $E_c = -1,66 + \frac{0,059}{3} \log 10^{-6} = -1,778$ V;

$$[H^+] = 10^{-\frac{(1,778 - 0,300)}{0,059}} = 10^{-25}$$

c) $[H^+] = 10^{-\frac{(1,778 - x)}{0,059}} = 10^{-10}; \quad \frac{(1,778 - x)}{0,059} = 10; \; x = 1,188$ V.

8. Care este activitatea cuprului metalic la suprafaţa catodului, ştiind că potenţialul catodului în echilibru cu o soluţie de sulfat cupru 10^{-1} m este 0,576 V? Se dă: $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0,340$ V.

Rezolvare:

$$E_c = 0,576 = 0,340 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu]} = 0,340 + \frac{0,059}{2} \log \frac{10^{-1}}{a_{Cu}}$$

$$\log \frac{10^{-1}}{a_{Cu}} = \frac{2(0,576 - 0.340)}{0,059} = 8; \quad \frac{10^{-1}}{a_{Cu}} = 10^8; \; a_{Cu} = 10^{-9} \text{ mol} \cdot l^{-1}.$$

9. Care va fi raportul concentraţiilor ionilor Fe (II) şi Fe (III) într-un tampon de potenţial care poate să limiteze potenţialul catodului la 0,711 V? Se dă: $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,770$ V.

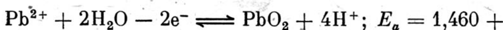
Rezolvare:

$$0,711 = 0,770 + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}; \quad \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 10^{\frac{(0,711 - 0,770)}{0,059}} = 10^{-1}.$$

10. Se depune ionul de plumb dintr-o soluţie acidă (concentraţia ionilor de hidrogen 2 m) sub formă de bioxid de plumb pe anod. Care trebuie să fie supratensiunea oxigenului încît concentraţia în ioni de plumb din soluţie să se reducă la 10^{-6} m? Se dau:

$E^\circ_{PbO_2/Pb^{2+}} = 1,460$ V; $E_{O_2/2H_2O} = 1,230$ V.

Rezolvare:



$Pb^{2+} + 2H_2O - 2e^- \rightleftharpoons PbO_2 + 4H^+$; $E_a = 1,460 +$

$$\frac{0,059}{2} \log \frac{[PbO_2]\,[H^+]^4}{[Pb^{2+}]}$$

$2H_2O - 4e^- \rightleftharpoons O_2 + 4H^+$; $E_a = 1,230 + 0,059 \log [H^+] + w_{O_2}$

$$1{,}460 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{16}{10^{-6}} = 1{,}230 + 0{,}059 \log 2 + w_{O_2}$$

$$1{,}460 + 0{,}212 = 1{,}230 + 0{,}0177 + w_{O_2}; \; w_{O_2} = 1{,}672 - 1{,}248 =$$
$$= 0{,}424 \text{ V}.$$

11. a) La cît poate să se reducă concentrația ionilor de cadmiu prin electroliză, încît să nu înceapă depunerea zincului dintr-o soluție 10^{-1} m în Zn^{2+}, b) Să se repete calculele pentru $Cd(NH_3)_4^{2+}$ în prezența de $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 10^{-1} m, considerînd concentrația finală în amoniac egală cu 2 m. c) De ce ultima valoare este mai mică decît prima? Se dau: $E^\circ_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}403$; $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}760$ V;

$\beta_s(Cd(NH_3)_4^{2+} = 1{,}25 \cdot 10^7$; $\beta_s(Zn(NH_3)_4^{2+}) = 2{,}5 \cdot 10^9$

Rezolvare:

a) (Zn): $E_c = -0{,}760 + \frac{0{,}059}{2} \log 10^{-1} = -0{,}790$ V

(Cd): $-0{,}790 = -0{,}403 + \frac{0{,}059}{2} \log [Cd^{2+}]$; $[Cd^{2+}] =$
$= 8 \cdot 10^{-14}$ mol · l^{-1}

b) $(Zn(NH_3)_4^{2+})$: $E_c = -0{,}760 + \frac{0{,}059}{2} \log 10^{-1} -$
$\frac{0{,}059}{2} \log 2{,}5 \cdot 10^9 \cdot 16 = -1{,}102$ V

$(Cd(NH_3)_4^{2+})$: $-1{,}102 = -0{,}403 + \frac{0{,}059}{2} \log [Cd^{2+}] -$
$- \frac{0{,}059}{2} \log 1{,}25 \cdot 10^7 \cdot 16$; $[Cd^{2+}] = 4{,}08 \cdot 10^{-16}$.

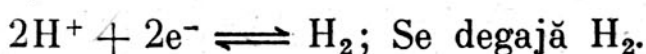
c) Prin complexarea celor doi ioni cu amoniac, concentrația ionilor de cadmiu scade, deoarece $\beta_s(Zn(NH_3)_4^{2+}) > \beta_s(Cd(NH_3)_4^{2+}$ și potențialul de descompunere al zincului se deplasează spre valori mai negative.

12. Se electrolizează o soluție apoasă de bromură de potasiu 10^{-1} m într-o celulă electrolitică cu anod de argint și catod de platină. pH-ul soluției este 1. a) Să se scrie reacțiile la electrozi și să se indice produșii formați; b) Să se calculeze tensiunea de electroliză cunoscînd: rezistența celulei 2 Ω, intensitatea curentului 0,1 A, supratensiunea la catod 0,200 V, supratensiunea la anod zero. Se dau: $E^\circ_{2H^+/H_2} = 0{,}000$ V; $E^\circ_{AgBr/Ag+Br^-} = 0{,}100$V;

$E^\circ_{K^+/K} = -2{,}900$ V.

Rezolvare:

a) *Catod*



$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$; Se degajă H_2.

Sistemul potasiu are potențialul de descompunere foarte negativ și nu se va reduce în aceste condiții.

Anod

$Br^- + Ag = AgBr + e^-$; Se formează AgBr

b) $E_e = E_a - E_c + w_a + w_c + Ri$; $E_a = 0{,}100 + 0{,}059 \log \frac{[AgBr]}{[Br^-][Ag]}$.

Deoarece: $[AgBr] = 1$ și $[Ag] = 1$, $E_a = 0{,}100 -$

$- 0{,}059 \log 10^{-1} = 0{,}159$ V

$E_c = 0{,}000 + 0{,}059 \log [H^+] = 0{,}059 \log 10^{-1} = -0{,}059$ V

$E_e = 0{,}159 + 0{,}059 + 0{,}200 + 0{,}200 = 0{,}618$ V.

13. Se electrolizează o soluție ce conține ionii Cu^{2+} și BiO^+, fiecare de concentrație 10^{-1} m. a) Care este concentrația ionilor de cupru cînd începe reducerea ionilor bismutil? b) Să se repete calculul pentru cazul cînd se consideră că soluția mai conține ionul Br^- de concentrație 1 m.

Se dau: $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}340$ V; $E^\circ_{BiO^+/Bi} = 0{,}230$ V; $\beta_{s(CuBr_4^{2-})} =$

$= 2 \cdot 10^8$; $\beta_{s(BiBr_4^-)} = 10^{15}$; $A_{Cu} = 63{,}54$.

Rezolvare:

a) $BiO^+ + 3e^- = 2H^+ \rightleftharpoons Bi + H_2O$; $E = 0{,}230 + \frac{0{,}059}{3} \log 10^{-1} =$

$= 0{,}210$ V

$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$; $0{,}210 = 0{,}340 + \frac{0{,}059}{2} \log [Cu^{2+}]$;

$[Cu^{2+}] = 4 \cdot 10^{-5}$ mol · l^{-1}

b) (Bi): $E = 0{,}230 + \frac{0{,}059}{3} \log 10^{-1} - \frac{0{,}059}{3} \log 10^{15} = -0{,}085$ V

$Cu^{2+} + 4Br^- \rightleftharpoons CuBr_4^{2-}$; $\beta_s = \frac{[CuBr_4^{2-}]}{[Cu^{2+}]\,[Br^-]^4} = 2 \cdot 10^8$.

$[Cu^{2+}]_t = [Cu^{2+}] + [CuBr_4^{2-}] = [Cu^{2+}] \cdot (1 + \beta\,[Br^-]^4)$

$1 \ll \beta\,[Br^-]^4$

$[Cu^{2+}]_t = [Cu^{2+}]\,\beta\,[Br^-]^4$; $[Cu^{2+}] = \frac{[Cu^{2+}]_t}{\beta [Br^-]^4}$.

$- 0{,}085 = 0{,}340 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]_t}{\beta\,[Br^-]^4} = 0{,}340 + \frac{0{,}059}{2} \log [Cu^{2+}]_t -$

$- \frac{0{,}059}{2} \log 2 \cdot 10^8$

$$-0{,}085 = 0{,}095 + \frac{0{,}059}{2} \log [Cu^{2+}]_t; \quad \log [Cu^{2+}]_t =$$

$$= \frac{2(-0{,}085 - 0{,}095)}{0{,}059} = -6{,}10$$

$$[Cu^{2+}]_t = 10^{-6{,}10} = 8 \cdot 10^{-7}.$$

14. Se electrolizează o soluție ce conține ionii Zn^{2+}, H^+, Cu^{2+}, Ag^+, fiecare avînd concentrația 10^{-1} m. a) Care dintre acești ioni va fi redus primul pe catod de platină, dacă supratensiunea metalelor este în toate cazurile 0,200 V, iar cea a hidrogenului 0,150 V?

b) Să se calculeze eroarea procentuală la determinarea în prezență a acestor ioni. Se dau: $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}760$ V; $E^0_{2H^+/H_2} = 0{,}000$ V; $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}340$ V; $E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0{,}800$ V.

Rezolvare:

a) $0{,}800 > 0{,}340 > 0{,}000 > -0{,}760$, deci ordinea în care se vor reduce va fi: argint, cupru, hidrogen și zinc.

b) $(Zn): E_c = -0{,}760 + \frac{0{,}059}{2} \log 10^{-1} - 0{,}200 = -0{,}990$ V.

$(H): E_c = 0{,}000 + 0{,}059 \log 10^{-1} - 0{,}150 = -0{,}209$ V

$(Cu): E_c = 0{,}340 + \frac{0{,}059}{2} \log 10^{-1} - 0{,}200 = 0{,}110$ V

$(Ag): E_c = 0{,}800 + 0{,}059 \log 10^{-1} - 0{,}200 = 0{,}541$ V.

— Se calculează la potențialul de depunere al cuprului, concentrația ionilor de argint rămasă în soluție:

$$0{,}110 = 0{,}800 - 0{,}200 + 0{,}059 \log [Ag^+]; \quad [Ag^+] = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$e_r = 100 \frac{5 \cdot 10^{-9}}{10^{-1}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ \%} \text{ (neînsemnată).}$$

— Se calculează la potențialul de degajare al hidrogenului, concentrația ionilor de cupru din soluție:

$$-0{,}209 = 0{,}340 - 0{,}200 + \frac{0{,}059}{2} \log [Cu^{2+}]; \quad [Cu^{2+}] = 1{,}48 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$e_r = 100 \frac{1{,}48 \cdot 10^{-12}}{10^{-1}} = 1{,}48 \cdot 10^{-9} \text{ \%}.$$

— Se calculează la potenițialul de depunere al zincului, concentrația ionilor de hidrogen din soluție:

$$-0{,}990 = -0{,}150 + 0{,}059 \log [H^+]; \; [H^+] = 5{,}89 \cdot 10^{-15};$$

$$e_r = 100 \frac{5{,}89 \cdot 10^{-15}}{10^{-1}} = 5{,}89 \cdot 10^{-12} \,\%.$$

15. O soluție ce conține ionii Al^{3+} și Fe^{2+} de concentrație 10^{-1} m și respectiv 2 m, s-a electrolizat utilizînd catod de mercur și anod de platină. Concentrația ionilor de hidrogen din soluție este 3 m, iar supratensiunea hidrogenului pe mercur de 0,800 V. Se neglijează supratensiunile metalelor. a) Se pot separa cantitativ cei doi ioni? b) La ce concentrație a ionilor fer (II) începe să se degajă hidrogen? c) Care este potențialul catodului la depunerea ionilor de fer dintr-o soluție ce conține 0,0840 grame fer (II) la 1500 cm³? Se dau: $E^0_{Al^{3+}/Al} = -1{,}660$ V; $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}440$ V; $A_{Fe} = 55{,}85$.

Rezolvare:

a) (Al): $E_c = -1{,}660 + \frac{0{,}059}{3} \log 10^{-1} = -1{,}680$ V

(Fe): $E_c = -0{,}440 + \frac{0{,}059}{2} \log 2 = -0{,}431$ V

(H): $E_c = 0{,}000 + 0{,}059 \log 3 - 0{,}800 = -0{,}772$ V.

Datorită supratensiunii mari a hidrogenulu pe mercur se pot separa cele două elemente prin reacția mediului. Se reduc ionii de fer (II) înaintea degajării hidrogenului.

b) $-0{,}772 = -0{,}440 + \frac{0{,}059}{2} \log [Fe^{2+}]; \; [Fe^{2+}] = 5{,}62 \cdot 10^{-12} \, mol \cdot l^{-1}$

La degajarea hidrogenului, practic tot ferul s-a redus. Potențialul de reducere al aluminiului fiind mult mai negativ, în aceste condiții ionul de aluminiu rămîne în soluție.

c) $[Fe^{2+}] = \frac{0{,}0840 \cdot 1\,000}{1\,500 \cdot 55{,}85} = 10^{-3} \; mol \cdot l^{-1}$

$$E_c = -0{,}440 + \frac{0{,}059}{2} \log 10^{-3} = -0{,}529 \text{ V}.$$

16. Se face o electroliză internă a unei soluții de sulfat de cupru cu un catod de platină și un anod de magneziu. a) Ce devine concentrația ionilor de cupru, la concentrație finală în ioni de magneziu de 10^{-1} m? b) Cum se poate preveni atingerea unei asemenea concentrații mici?

Se dau: $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}340$ V; $E^0_{Mg^{2+}/Mg} = -2{,}340$ V.

Rezolvare:

a) $Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrows Cu$; $E_1 = 0{,}340 + \frac{0{,}059}{2} \log [Cu^{2+}]$

$Mg^{2+} + 2e^- \leftrightarrows Mg$; $E_2 = -2{,}340 + \frac{0{,}059}{2} \log [Mg^{2+}] = -2{,}370$ V.

La atingerea echilibrului: $E_1 = E_2$

$-2{,}370 = 0{,}340 + \frac{0{,}059}{2} \log [Cu^{2+}]$; $[Cu^{2+}] = 1{,}38 \cdot 10^{-92}$ mol · l^{-1}.

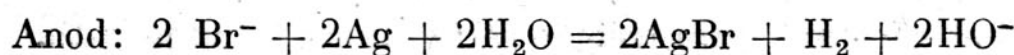
b) Prin alegerea unui catod cu un potențial standard mai puțin negativ, de exemplu cadmiu, plumb ș.a. Se consideră un anod de cadmiu cu potențialul standard egal cu $-0{,}400$ V.

$E_2 = -0{,}400 + \frac{0{,}059}{2} \log . 10^{-1} = -0{,}430$ V

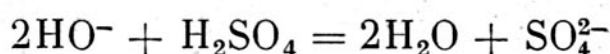
$-0{,}430 = 0{,}340 + \frac{0{,}059}{2} \log [Cu^{2+}]$; $[Cu^{2+}] = 10^{-26}$ mol · l^{-1}.

17. Pentru determinarea acidului sulfuric s-a utilizat un coulometru de titrare cu anod de argint și catod de platină. Electrolitul este o soluție de bromură de potasiu. Pentru titrarea ionului hidroxil generat în soluție s-au folosit 6,22 cm^3 dintr-o soluție de acid sulfuric; timpul de electroliză a fost de 4 min, iar intensitatea curentului de 0,10 A. Ce molaritate a avut soluția de acid sulfuric?

Rezolvare:



Anod: $2\,Br^- + 2Ag + 2H_2O = 2AgBr + H_2 + 2HO^-$



$2HO^- + H_2SO_4 = 2H_2O + SO_4^{2-}$

$Q = \frac{49 \cdot 0{,}10 \cdot 240}{96\,500} = 0{,}0122$ g H_2SO_4

$\frac{0{,}0122 \cdot 1\,000}{98 \cdot 6{,}22} = 2 \cdot 10^{-2}$ mol · l^{-1}.

18. Se determină coulometric acidul clorhidric. Care este constanta coulometrică dacă intensitatea de curent inițială a fost de 0,20 A, iar electroliza a fost oprită cînd intensitatea curentului devine 0,10% din cea inițială? Timpul de electroliză este de 10 min.

Rezolvare:

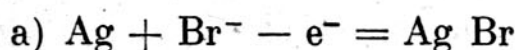
$i_t = i_0\, 10^{-kt}$; $i_t = \frac{0{,}10 \cdot 0{,}20}{100} = 2 \cdot 10^{-4}$; $i_0 = 2 \cdot 10^{-1}$

$2 \cdot 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-600\,k}$; $k = 5 \cdot 10^{-3}$ A · s^{-1}.

19. Pentru analiza cantității de ioni Br^- s-a utilizat metoda coulometrică folosind un catod de argint. S-au electrolizat 100 cm^3 soluție bromură. Cantitatea de electricitate măsurată cu un integrator mecanic a fost de 96,500 coulombi. a) Să se calculeze concentrația molară a soluției; b) Care este potențialul electrodului de argint? Se dau: $A_{Br} = 79,90$; $P_{s\,(AgBr)} = 4 \cdot 10^{-13}$; $E^0_{AgBr/Ag+Br^-} = 0,100$ V.

Rezolvare:

Reacția la electrodul de argint:



a) $Ag + Br^- - e^- = Ag\,Br$

$$Q = \frac{qM}{nF} = \frac{96,500 \cdot 79,700}{96\,500} = 0,0799 \text{ g } Br^-/100 \text{ cm}^3 \text{ soluție}$$

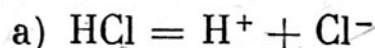
$$[Br^-] = \frac{0,0799 \cdot 10}{79,90} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

b) $[Br^-] = \sqrt{P_s} = \sqrt{4 \cdot 10^{-13}} = 6,32 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot l^{-1}$

$$E_a = 0,100 - 0,059 \log [Br^-] = 0,100 - 0,059 \log 6,32 \cdot 10^{-7} = 0,465 \text{V}.$$

20. Concentrația unei soluții de acid clorhidric este determinată prin titrare coulometrică, utilizînd un catod de platină și un anod de argint. a) Care sînt produșii care se formează la cei doi electrozi? b) Care este molaritatea soluției de acid clorhidric dacă se electrolizează 10 cm^3 soluție acid și se depun 0,2158 g clorură de argint? c) Dacă titrarea se efectuează la curent constant, care trebuie să fie intensitatea curentului încît reacția să aibă loc în 10 min? Se dau: $A_{Ag} = 107,86$; $A_{Cl} = 35,457$.

Rezolvare:



a) $HCl = H^+ + Cl^-$



Catod: $2H^+ + 2e^- = H_2$; Anod: $Cl^- + Ag - e^- = AgCl$.

La catod se degajă hidrogen, iar la anod se formează clorură de argint.

b) $[HCl] = \frac{36,45 \cdot 0,2158 \cdot 1\,000}{143,317 \cdot 10 \cdot 36,457} = 1,51 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot l^{-1}$

c) $\frac{1,51 \cdot 10^{-1} \cdot 36,457 \cdot 10}{1\,000} = 0,0550$ g acid clorhidric

$$Q = \frac{i \cdot m_E \cdot t}{F} = 0,0550 \text{ g} \qquad i = \frac{0,0550 \cdot 96\,500}{36,457 \cdot 600} = 0,243 \text{ A}.$$

1. Care este eroarea procentuală la determinarea argintului din 100 cm^3 a unei soluţii de sulfat de argint $5 \cdot 10^{-2}$ m? Intensitatea curentului este de 1,5 A şi timpul de electroliză de 5 min.

R. 6,75%.

2. Se electrolizează o soluţie ce conţine ionii Ag^+ şi Cu^{2+}, fiecare de concentraţie 10^{-1} m, cu electrozi de platină, la *p*H egal cu zero. Tensiunea de electroliză este de 2,300 V, intensitatea curentului de 1 A, rezistenţa celulei de 0,5 Ω, iar supratensiunile în ambele cazuri au fost de 0,100 V la catod şi 0,500 V la anod. Să se arate ce procese au loc la catod în aceste condiţii. Se dau: $E^0_{Ag^+/Ag} = 0{,}800$ V; $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}340$ V; $E^0_{2H^+/H_2} = 0{,}000$ V.

R. Reducerea ionilor Ag^+ şi Cu^{2+}, fără degajare de hidrogen.

3. Considerînd datele din problema precedentă, să se arate la ce potenţial al electrodului de lucru şi la ce tensiune de electroliză are loc depunerea cantitativă ($[Ag^+] = 10^{-5}$ mol · l^{-1}) a argintului, fără să se depună cupru?

R. 0,505 V; 1,825 V.

4. Ce cantitate de staniu se depune la electroliza unei soluţii de clorură stanoasă din mediu acid pe un electrod de cupru, cunoscînd: timpul de electroliză este egal cu 30 min, tensiunea electromotoare a sursei de curent de 3,500 V, potenţialul de polarizare de 1,800 V, rezistenţa celulei de 3 Ω şi randamentul de curent de 75%? Se dă: $A_{Sn} = 118{,}69$.

R. 0,4708 g.

5. Se electrolizează o soluţie apoasă ce conţine ionii: Cl^-, Br^- şi I^-. Să se arate ordinea în care cei trei ioni se eliberează la anod, dacă: a) concentraţiile celor trei ioni sînt egale fiecare cu 1 m? b) Dar cînd $[Cl^-] = 10$ m; $[Br^-] = 1 \cdot 10^{-4}$ m; $[I^-] = 1$ m? Nu se iau în considerare supratensiunile. Se dau: $E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}360$ V; $E^0_{Br_2/2Br^-} = 1{,}100$ V; $E^0_{I_2/2I^-} = 0{,}540$ V.

R. a) în ordinea: iod, brom, clor; b) în ordinea: iod, clor, brom.

6. Potenţialul unui catod de platină imersat într-o soluţie de staniu (IV) de concentraţie 10^{-1} m este 0,240 V. a) Care este activitatea ionilor de staniu (II) la suprafaţa electrodului? b) La ce potenţial al catodului, raportul $[Sn^{4+}]/[Sn^{2+}]$ este egal cu unitatea? Se dă: $E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0{,}150$V

R. a) 10^{-4} mol · l^{-1}; b) 0,150 V.

7. Se depune electrogravimetric bismutul dintr-o soluție $2 \cdot 10^{-1}$ m, ce conține ionul de stibiu (III) în concentrație $5 \cdot 10^{-4}$ m. pH-ul soluției este 2. a) Să se calculeze potențialul de descompunere al sistemului bismut. b) Ce cantitate de bismut a rămas în 150 cm³ soluție în momentul atingerii potențialului de depunere al stibiului? Nu se iau în considerare supratensiunele. Se dau: $E^0_{Bi^{3+}/Bi} = 0,200$ V $E^0_{Sb^{3+}/Sb} = 0,100$ V; $A_{Bi} = 209$

R. 0,926 V; $1,279 \cdot 10^{-7}$ g.

8. Supratensiunea hidrogenului pe argint este —0,200 V. Se electrolizează o soluție ce conține ioni de argint. a) Se va degaja hidrogen atunci cînd concentrația în ioni de argint devine 10^{-10} m? b) La ce concentrație în ioni de argint începe să se degaje hidrogen? Se dă: $E^0_{Ag^{+}/Ag} = 0,800$ V.

R. a) Nu; $1,12 \cdot 10^{-17}$ mol · l⁻¹.

9. Echivalentul electrochimic al unui element bivalent este $3,04 \cdot 10^{-4}$, iar potențialul de electrod standard este — 0,250 V. a) Să se identifice elementul. b) Cîte grame din acest element se vor depune prin electroliză timp de 15 min, intensitatea curentului fiind de 0,30 A? c) Ce concentrație a avut soluția, dacă pentru analiză s-au folosit 100 cm³? d) Care este potențialul catodului la depunerea practic totală a elementului ($[M^{2+}] = 10^{-6}$ mol · l⁻¹)?

R. a) echiv. = 29,34 (nichelul); b) 0,0821 g; c) $1,4 \cdot 10^{-2}$ mol · l⁻¹; d) —0,427 V.

10. Pentru obținerea amalgamului de zinc s-a utilizat metoda electrolizei cu catod de mercur. Ce procent de zinc conține amalgamul, dacă catodul de mercur are mase de 10 g, intensitatea curentului este 0,50 A, timpul de electroliză de 5 min?

R. 0,51%.

11. Se electrolizează o soluție de sulfat de zinc 10^{-1} m, tamponată la pH = 4, utilizînd doi electrozi de platină. Pentru densitatea de curent la care se lucrează, supratensiunea hidrogenului pe zinc este 0,700 V, iar supratensiunea oxigenului pe platină de 0,500 V. Să se calculeze tensiunea de descompunere a zincului, considerînd supratensiunea hidrogenului pe platină egală cu 0,000 V. Se dau: $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,760$; $E^0_{O_2/2H_2O} = 1,230$ V.

R. 2,984 V.

12. Dacă pentru electroliză din problema precedentă se folosește un catod de platină acoperit cu o peliculă de cupru, într-o soluție cu pH = 9, să se calculeze tensiunea de descompunere a zincului. Supratensiunea hidrogenului pe cupru este 0,200 V.

R. 2,189 V.

13. Se scurtcircuitează cei doi electrozi ai celulei galvanice scrisă mai jos: Ag | Ag^+ ($2 \cdot 10^{-1}$ m) | | Zn^{2+} ($2 \cdot 10^{-1}$ m) | Zn.

Să se calculeze tensiunea electrodului de argint și concentrația ionilor de argint la sfîrșitul electrolizei. Se consideră reacția practic totală cînd concentrația ionilor de zinc din soluție crește de trei ori. Se dau: $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,800$ V; $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,760$ V.

R. $-0,766$ V; $2,88 \cdot 10^{-27}$ mol $\cdot$ l^{-1}.

14. Ionii hidroxil produșii într-o titrare coulometrică sînt neutralitați cu o soluție standard de acid clorhidric. Care este molaritatea soluției de acid clorhidric, dacă 1,00 cm^3 din această soluție corespunde la o cantitate de electricitate de un coulomb?

R. $1,04 \cdot 10^{-2}$ mol $\cdot$ l^{-1}.

4.2.6. Analiza polarografică și titrarea amperometrică

Polarografia prezintă un ansamblu de metode electrochimice bazate pe determinarea curentului ce apare, în funcție de tensiunea unui microelectrod, cînd descărcarea ionilor este limitată prin viteza de difuzie. În aceste condiții se obține o polarizare de concentrație.

Un electrod se consideră polarizat atunci cînd el capătă tensiunea ce i se aplică, fără ca intensitatea să varieze simțitor. Inițial s-a utilizat ca electrod polarizabil electrodul picător de mercur, mai tîrziu s-au introdus și alte tipuri de electrozi (electrozi solizi, staționari, rotativi ș.a.).

Polarografia clasică (potențiostatică) utilizează ca electrod de lucru un electrod picător de mercur căruia i se aplică o tensiune constantă, determinîndu-se curentul rezultat în funcție de această tensiune. Parametrii caracteristici acestei metode sînt: concentrația soluției, potențialul electrodului de lucru (ușor polarizabil) și curentul ce trece prin celulă. Teoria polarografiei stabilește relații matematice între acești parametri.

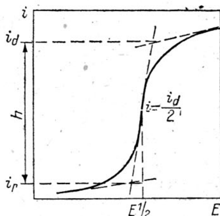


Fig. 4.19. Polarogramă: h — înălțimea undei polarografice; i_d — intensitatea curentului de difuzie limită; i_r — intensitatea curentului rezidual; $E_{1/2}$ — potențial de semiundă.

Schema unui polarograf conține: sursa de tensiune, celula de electroliză (celula polarografică), electrozii și un dispozitiv pentru măsurarea curentului (galvanometru sau aparat de înregistrare).

Reprezentarea grafică a relației curent-tensiune se numește *curbă polarografică (polarogramă)*. Forma generală a unei polarograme este dată în figura 4.19.

4.2.6.1. Curent de difuzie Curenții ce apar sînt determinați: 1) de modul de transport al speciei electroactive pe suprafața electrodului și 2) de procesul la electrod. Condițiile se stabilesc în așa fel ca singurul mod de transport al substanței să fie difuzia și astfel curentul va fi determinat de viteza de difuzie, va fi deci un *curent de difuzie.* Substanța electroactivă se descarcă pe electrod, concentrația ei la electrod tinde către zero, creindu-se astfel un gradient de concentrație între suprafața electrodului și restul soluției. Curentul de difuzie este proporțional cu concentrația speciei electroactive. Pentru a înlătura migrarea, determinările polarogrfice se efectuează în prezență de un electrolit inert, în concentrație mare, care asigură conductibilitatea electrică a soluției. Ca electroliți inerți (suport sau de bază) se folosesc săruri ale metalelor alcaline sau săruri organice de tetraalchilamoniu.

Plecînd de la legile care determină condițiile difuziei speciei electroactive spre picătura de mercur, creșterea și căderea periodică a acestei picături, se obține ecuația teoretică a curentului de difuzie (ecuația lui *Ilcovič*).

$$i_d = 607\, nD^{1/2}\, m^{2/3}\, t^{1/6}\, C,$$

în care:

i_d este intensitatea curentului de difuzie mediu, în μA;
n — numărul de electroni ce participă la reacția pe electrod;
D — coeficientul de difuzie al speciei reductibile sau oxidabile, în $cm^2 s^{-1}$;
m — viteza de curgere a mercurului din capilara electrodului, în $mg \cdot s^{-1}$;
t — durata unei picături, în s;
C — concentrația în $mmoli \cdot l^{-1}$

$$i_d = KIC$$

în care:

K este constanta capilarei egală cu $m^{2/3}\, t^{1/6}$;
I — constanta curentului de difuzie egală cu $607\, nD^{1/2}$.

Analiza polarografică calitativă și cantitativă se aplică substanțelor active polarografic, adică substanțelor ce pot fi reduse pe catod sau oxidate pe anod, obținîndu-se fie curenți catodici, fie curenți anodici.

Convențional curenții catodici sînt considerați pozitivi, iar cei anodici negativi.

4.2.6.2. Metode polarografice. Analiza calitativă se bazează pe identificarea potențialelor de semiundă și compararea cu ajutorul tabelelor.

Analiza cantitativă se bazează pe proporționalitatea dintre curentul limită de difuzie și concentrația speciei electroactive. Pentru determinări cantitative se măsoară înălțimea treptelor polarografice, utilizînd diferite procedee grafice.

Cele mai utilizate metode pentru dozări polarografice sînt următoarele:

Metoda absolută folosește ecuația lui *Ilcovič*. Necesită cunoașterea tuturor mărimilor ecuației, în afară de concentrație, mărimi ce trebuie să rămînă constante pe tot parcursul determinării.

Metoda comparației directe se bazează pe relația de proporționalitate dintre înălțimea treptei polarografice și concentrație:

$$\frac{h_c}{h_n} = \frac{C_c}{C_n}$$

în care:

h_c și h_n sînt înălțimile treptelor polarografice a etalonului și respectiv a substanței analizate.

C_c și C_n sînt concentrațiile soluției etalon și respectiv a soluției analizate.

Metoda curbei de etalonare. Se construiește un grafic al variației curentului de difuzie (respectiv al înălțimii treptei polarografice) în funcție de diverse concentrații ale speciei analizate, alese în domeniul de concentrație al probelor. Concentrația necunoscută se stabilește pe baza acestei curbe.

Metoda adaosului de soluție etalon se bazează pe creșterea înălțimii treptei polarografice, cînd se adaugă la probă o cantitate cunoscută dintr-o soluție etalon. Pentru aceasta, se înregistrează polarograma unui volum (v_1) de soluție de concentrație necunoscută (C_n) și se măsoară înălțimea treptei polarografice (h_n). Se adaugă apoi un volum (v_c) de soluție etalon (C_c) a speciei studiate și se trasează din nou polarograma, măsurînd înălțimea treptei polarografice (h). Se calculează concentrația (C_n) prin interpolare, după relațiile:

$$h_n = kC_n \text{ iar: } h = k\,\frac{v_nC_n + v_cC_c}{v_n + v_c}; \quad k = \frac{h(v_n + v_c)}{v_nC_n + v_cC_c}$$

$$k_n = \frac{h(v_n + v_c)}{v_nC_n + v_cC_c}\,C_n; \quad h_nv_nc_n + h_nv_cC_c = h(v_n + v_c)\,C_n$$

$$h_nv_cc_c = h(v_n + v_c)\,C_n - h_nv_nC_n; \quad C_n = \frac{h_nv_cC_c}{h(v_n + v_c) - h_nv_n}.$$

Metoda adaosurilor este independentă de caracteristicile capilarei și permite determinarea, la întrebuințare de capilare diferite.

Metoda etalonului intern (a ionului pilot) se bazează pe faptul că înălțimile undelor polarografice a două specii electroactive, într-un electrolit inert dat, sînt constante la concentrații egale și independente de caracteristicile capilarei. Această metodă permite compararea curentului de difuzie (înălțimea treptei polarografice) produs de substanța

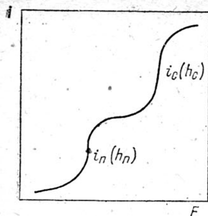


Fig. 4.20. Polarogramă.

analizată cu cel produs în aceeași soluție de o substanță de referință care este ionul pilot. Specia analizată și pilotul trebuie să aibă potențiale de semiundă suficient de diferite, astfel încît cele două unde să fie bine definite (fig. 4.20).

Curenții de difuzie ai celor doi ioni sînt dați de expresiile

$$i_c = K \cdot I_c \cdot C_c \text{ și } i_n = K \cdot I_n \cdot C_n$$

în care:

i_c este intensitatea curentului de difuzie pentru standard;

$K = m^{2/3}\, t^{1/6}$;

$I_c = 607\, n_c \cdot D_c$;

i_n este intensitatea curentului de difuzie pentru specia analizată;

$I_n = 607\, n_n \cdot D_n$

Rezultă: $\dfrac{i_c}{i_n} = \dfrac{I_c \cdot C_c}{I_n \cdot C_n}$

sau: $C_n = R\, \dfrac{i_n \cdot C_c}{i_c}$, unde $R = \dfrac{I_c}{I_n}$.

Valoarea lui R se determină anterior pe probe de concentrații cunoscute atît pentru specia analizată, cît și pentru substanța etalon.

4.2.6.3. **Titrarea amperometrică.** Metoda polarografică stă la baza unei metode volumetrice de dozare care, pentru indicarea punctului de echivalență, utilizează modificarea curentului de difuzie al sistemului analizat la adăugare de titrant. Asemenea tehnică poartă denumirea de *titrare amperometrică.*

Se realizează titrări cu un singur electrod polarizabil și unul de referință (titrările amperometrice) și tirări cu doi electrozi polarizabili sau biamperometrice.

Titrarea amperometrică utilizează un microelectrod ușor polarizabil și un electrod de referință. Se urmărește pe parcursul titrării variația concentrației prin determinarea curentului de difuzie a unuia dintre constituenții reacției. Potențialul electrodului de lucru se menține la o valoare constantă, corespunzătoare curentului limită din polarograma speciei electroactive și se înregistrează valoarea acestui curent în funcție de volumul de titrant adăugat. Reacția de titrare poate fi o reacție de precipitare, cu formare de complecși sau redox.

Curba de titrare amperometrică reprezintă variația curentului de difuzie limită în funcție de volumul de titrant adăugat. După cum substanța

analizată, titrantul sau ambii parteneri ai reacției sînt electroactivi, curbele de titrare pot avea aspectul celor din figura 4.21.

Curbele de titrare se compun din două segmente de dreaptă, la intersecția cărora se găsește punctul de echivalență. Coborînd din acest punct o perpendiculară pe abscisă se determină volumul de reactiv necesar echivalenței reacției. Punctul de echivalență se poate afla și prin calcul, scriind ecuațiile dreptelor și rezolvînd pentru punctul comun din intersecție.

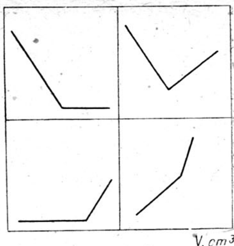
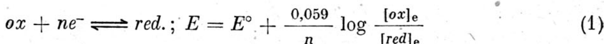


Fig. 4.21. Curbe de titrare amperometrică.

a. Probleme și aplicații rezolvate

1. Se reduce polarografic un ion metalic. Se variază tensiunea și se măsoară curentul de difuzie, așa cum arată tabelul de mai jos.

a) Să se găsească potențialul de semiundă și b) valoarea lui n.



E, volți	−0,444	−0,465	−0,489	−0,511	−0,535	−0,556	−0,578	−0,597
i, μamperi	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	8,0	10,0	10,0

Rezolvare:

a) Se reprezintă graficul curent-tensiune (fig. 4.22) și se scrie ecuația undei catodice pentru procesul:

$$ox + ne^- \rightleftharpoons red.;\ E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]_e}{[red]_e} \quad (1)$$

în care: $[ox]_e$ și $[red]_e$ sînt concentrațiile acestor specii pe suprafața electrodului. $[ox]$ și $[red]$ sînt concentrațiile acestor specii din soluție.

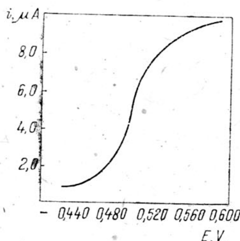


Fig. 4.22. Polarogramă.

La stabilirea echilibrului:

$i = k([ox] - [ox]_e)$, unde $k = 607\, nD^{1/2} m^{2/3}\, t^{1/6}$ sau, $i = k'([red]_e - [red])$, dar pentru un proces catodic: $[red] = 0$ și rezultă: $i = k'\,[red]_e$.

Se înlocuiesc valorile $[ox]_e$ și $[red]_e$ în relația lui *Nernst* (1)

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{k[ox] - i}{i} \cdot \frac{k'}{k} \quad (2)$$

cînd i devine i_d (curent limită), $[ox]_e = 0$

$i_d = k\,[ox]$. Se înlocuieşte în ecuaţia (2)

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{i_d - i}{i} \sqrt{\frac{D_{red}}{D_{ox}}}; \quad \frac{D_{red}}{D_{ox}} \approx 1$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{i_d - i}{i}. \qquad (3)$$

La punctul de inflexiune al curbei corespunde potenţialul de semiundă $E_{1/2}$ şi $i = \frac{i_d}{2} = \frac{10}{2} = 5\ \mu A$.

Interpolînd pe curbă, corespunzător valorii curentului de difuzie de 5 μA, în abscisă $E_{1/2} = -0,500$ V

$$\text{b)}\ \log \frac{i_d - i}{i} = \frac{n(E - E^\circ)}{0,059}. \qquad (4)$$

Reprezentînd grafic $\log \frac{i_d - i}{i}$ în funcţie de E se obţine o dreaptă a cărei pantă este $\frac{n}{0,059}$, iar potenţialul pentru care termenul logaritmic se anulează este $E_{1/2}$.

Se ia o valoare a lui $E = -0,465$, la care corespunde $i = 2$.

Se înlocuiesc în relaţia (4)

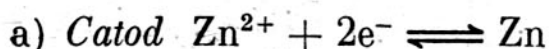
$$\log \frac{10 - 2}{2} = \frac{n(-0,465 + 0,500)}{0,059}; \quad 0,600 = 0,593\,n; \quad n = 1.$$

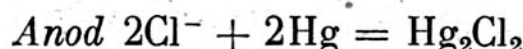
2. Se electrolizează într-o celulă polarografică o soluţie de clorură de zinc timp de 6 min, curentul de difuzie fiind 0,2 μA. Catodul este un electrod picător de mercur, iar anodul o suprafaţă mare de mercur. Să se calculeze: a) cantitatea în miligrame de zinc depusă pe catod şi b) cantitatea de clorură de mercur (I) formată la anod.

Se dau: $A_{Zn} = 65,37$; $A_{Cl} = 35,457$, $A_{Hg} = 200,59$;

$M_{Hg_2Cl_2} = 401,18$.

Rezolvare:


a) *Catod* $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$


Anod $2Cl^- + 2Hg = Hg_2Cl_2$

$$Q = \frac{0,2 \cdot 65,37 \cdot 360 \cdot 10^{-6}}{96500 \cdot 2} = 2,44 \cdot 10^{-5}\ \text{mg Zn}$$

$$\text{b)}\ \frac{35,457 \cdot 0,244 \cdot 10^{-4}}{65,37} = 1,32 \cdot 10^{-5}\ \text{mg Cl}$$

$$\frac{401,18 \cdot 1,32 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 35,457} = 7,47 \cdot 10^{-5}\ \text{mg } Hg_2Cl_2.$$

3. Se determină concentrația ionilor de plumb dintr-o soluție, utilizînd tehnica polarografică. Înălțimile undelor polarografice și concentrațiile se găsesc în tabelul alăturat:

Pb^{2+}, $mmol \cdot l^{-1}$	0,00	0,30	0,60	1,00	1,40	1,70	2,00
h, mm	5,35	14,50	28,00	44,50	63,50	76,00	90,00

Să se determine concentrația unei soluții pentru care s-a obținut înălțimea undei polarografice de 31,50 mm.

Rezolvare:

Cu datele din tabel se trasează curba de etalonare (fig. 4.23).

Prin interpolare pe curba de etalonare se citește concentrația corespunzătoare înălțimii de 31,50 mm. S-a obținut $[Pb^{2+}] = 7 \cdot 10^{-1}\ mmol \cdot l^{-1}$

4. O soluție de ioni de cadmiu, de o concentrație necunoscută, dă un curent de difuzie de 8 μA. La 6 cm^3 din această soluție se adaugă 12,60 cm^3 dintr-o soluție de cadmiu 10^{-3} m. Se trasează polarograma și se obține un curent de difuzie de 15 μA. Să se calculeze concentrația soluției de cadmiu.

Rezolvare:

Se utilizează metoda adaosurilor

$$C_n = \frac{i_{d_n} \cdot V_c \cdot C_c}{i_d (v_n + v_c) - i_{d_n} \cdot v_n} = \frac{8 \cdot 12{,}60 \cdot 10^{-3}}{15 \cdot 18{,}60 - 8 \cdot 6} = 4{,}36 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1}$$

5. Utilizînd metoda polarografică a ionului pilot la determinarea plumbului, se trasează polarograma pentru o soluție de plumb de concentrație necunoscută și o soluție de cadmiu (ionul pilot) de concentrație $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ m. Înălțimile treptelor polarografice sînt: 13,4 mm pentru ionul de plumb și 15,5 mm pentru ionul de cadmiu. Raportul constantelor $I_{Cd}/I_{Pb} = 0{,}925$. Care este concentrația soluției de plumb?

Rezolvare:

$i_d = IKC$ sau: $h = IKC$

$$h_{Pb} = I_{Pb}\ KC_{Pb}\ ; \frac{h_{Cd}}{h_{Pb}} = \frac{I_{Cd}}{h_{Pb}} \cdot \frac{C_{Cd}}{C_{Pb}} ; \frac{15{,}5}{13{,}4} =$$

$$= 0{,}925\ \frac{2{,}5 \cdot 10^{-3}}{C_{Pb}}$$

$$C_{Pb} = \frac{0{,}925 \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-3} \cdot 13{,}4}{15{,}5} =$$

$$= 2 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}.$$

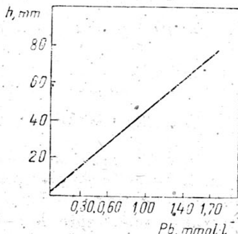


Fig. 4.23. Curbă de etalonare.

6. Se electrolizează o soluție de clorură de nichel într-o celulă polarografică cu un catod picător de mercur și un anod tot de mercur. Durata electrolizei este de 15 min, iar intensitatea curentului de difuzie limită de 15 μA. Să se calculeze: a) cantitatea de nichel redus la catod și b) cantitatea de clorură mercuroasă formată la anod. Se dau: $M_{Hg_2Cl_2} = 472{,}2$. $A_{Ni} = 58{,}69$;

Rezolvare:

a) $Q = \dfrac{IAt}{96\,500\,n} = \dfrac{15 \cdot 10^{-3} \cdot 58{,}69 \cdot 900}{96\,500 \cdot 2} = 4{,}11 \cdot 10^{-3}$ mg Ni^{2+}

b) $\dfrac{472{,}2 \cdot 4{,}11 \cdot 10^{-3}}{58{,}69} = 3{,}31 \cdot 10^{-2}$ mg Hg_2Cl_2.

7. Constanta curentului de difuzie a ionului de zinc într-o soluție de clorură de potasiu 10^{-1} m este 3,28. Ce curent de difuzie în μA se obține într-o soluție 10^{-3} m, dacă se utilizează următoarele timpuri de picurare: 3s; 4s; 5s; ? Viteza de curgere a mercurului este de 5 mg$\cdot$ s^{-1}

Rezolvare:

$i_d = IKC$; $I = 3{,}28$; 10^{-3} mol$\cdot l^{-1} = 1$ mmol$\cdot l^{-1}$

$i_d = 3{,}28 \cdot (5/3)^{2/3} \cdot 3^{1/6} \cdot 1 = 5{,}55$ μA

$i_d = 3{,}28 \cdot (5/4)^{2/3} \cdot 4^{1/6} \cdot 1 = 4{,}84$ μA

$i_d = 3{,}28 \cdot (5/5)^{2/3} \cdot 5^{1/6} \cdot 1 = 4{,}29$ μA.

8. Un ion metalic M^{2+} se reduce la M^{+}. Soluția ionului M^{2+} are concentrația $2 \cdot 10^{-3}$ m. Curentul de difuzie mediu este de 6 μA. Constanta capilarei are valoarea 1,40. Să se calculeze coeficientul de difuzie al ionului M^{2+}.

Rezolvare:

$2 \cdot 10^{-3}$ mol$\cdot l^{-1} = 2$ mmol$\cdot l^{-1}$

$D^{1/2} = \dfrac{i}{607\,nKC} = \dfrac{6}{607 \cdot 1{,}40 \cdot 2} = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$

$D = (3{,}5 \cdot 10^{-3})^2 = 1{,}225 \cdot 10^{-5}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$.

9. Se titrează amperometric o soluție ce conține ioni de cupru, utilizînd reacția de precipitare cu α-benzoinoximă, în mediu de amoniac de concentrație $5 \cdot 10^{-2}$ m și de clorură de amoniu 10^{-1} m. Ionul $Cu(NH_3)_4^{2+}$ prezintă două trepte de reducere polarografică la potențialele $-0{,}200$ și $-0{,}500$ V. α-benzoinoxima dă o treaptă polarografică al cărui potențial de semiundă este $-1{,}600$ V.

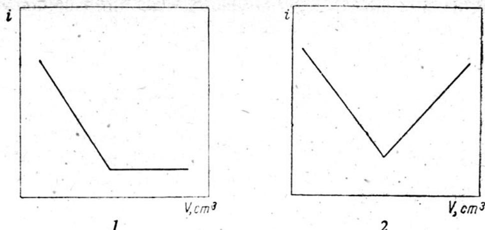


Fig. 4.24. Curbe de titrare amperometrică:
1 — la —0,800 V; 2 — la — 1,700 V.

Să se deducă din aceste date alura curbei de titrare pentru: a) tensiunea de —0,800 V și b) tensiunea —1,700 V, c) Dacă soluția analizată conține ioni de nichel și de zinc, la ce potențial trebuie să se lucreze?

Se dau: $E_{1/2(Ni(NH_3)_6^{2+})} = -1{,}020$ V; $E_{1/2(Zn(NH_3)_4^{2+})} = -1{,}360$ V.

a) La potențialul de —0,800 V prezintă undă polarografică numai $Cu(NH_3)_4^{2+}$. Forma curbei este cea din figura 4.24.1.

b) Dacă se lucrează la —1,700 V, prezintă activitate polarografică și α-benzoinoxima, iar curba de titrare este dată în figura 4.24.2.

c) În prezența ionilor de zinc și de nichel, se lucrează la potențialul de —0,800 V. La acest potențial cei doi ioni nu interferă în titrare.

b. Probleme și aplicații propuse

1. Curentul de difuzie obținut cu o soluție de zinc de concentrație necunoscută, în mediu de clorură de potasiu 10^{-1} m și gelatină 0,005%, a fost de 5,24 μA. Pentru determinarea vitezei de curgere a mercurului și a timpului de picurare s-au colectat 30 picături de mercur din capilară în 120 s. Cantitatea de mercur colectată a cîntărit 240 miligrame. Să se calculeze concentrația soluției de zinc. Se dă: $D = 0{,}72 \cdot 10^{-5}$ cm$^2 \cdot$ s^{-1}

R. $6{,}13 \cdot 10^{-1}$ mmol $\cdot$ l^{-1}.

2. Pentru determinarea concentrației în ioni de cadmiu se iau în celula polarografică 25 cm³ soluție. Se trasează polarograma cu înălțimea undei de 40 mm. Se adaugă apoi 6 cm³ dintr-o soluție de cadmiu 10^{-2} m. Se trasează din nou polarograma și se obține înălțimea undei polarografice de 92 mm. Să se determine concentrația soluției.

R. $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ m.

3. O soluție ce conține ioni de plumb, de concentrație $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ m, dă un curent de difuzie de 5 μA. Care este concentrația unei alte soluții

de plumb, dacă la amestecarea de volume egale din cele două soluţii se obţine un curent de difuzie de 12 μA?

R. $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ mol · l^{-1}.

4. Se analizează o probă ce conţine 27,51% clorură de cadmiu. Se dizolvă proba la un volum de soluţie de 300 cm^3. Se iau 15 cm^3 din soluţie şi se trasează polarograma. Care este cantitatea maximă de probă ce se poate lua în analiză, încît curentul de difuzie să nu depăşească 40 μA? Constanta curentului de difuzie (I) este 3,28, iar constanta capilarei (K) este 1,22.

R. 2,000 g.

5. Care este intensitatea curentului de difuzie şi valoarea pantei dreptei obţinute la reprezentarea înălţimii undei polarografice pentru concentraţia în ioni de cupru de $5 \cdot 10^{-3}$ m? Timpul de picurare este 3s, viteza de curgere a mercurului 4 mg · s^{-1} iar constanta de difuzie are valoarea 3.

R. $4{,}5 \cdot 10^{-2}$ μA; 9 μA/mmol · l^{-1}.

4.2.7. **Potenţiometrie**

Metodele potenţiometrice utilizează, pentru determinarea concentraţiilor ionilor, măsurători de tensiune electromotoare creată între un electrod indicator şi un electrod de referinţă. Electrodul indicator îşi modifică potenţialul la schimbarea concentraţiei speciei electroactive care generează reacţia la electrod, iar electrodul de referinţă îşi menţine potenţialul constant pe tot parcursul măsurării.

Tensiunea electromotoare creată între cei doi electrozi este determinată de reacţia electrochimică ce are loc la electrodul indicator, care la rîndul ei depinde de felul şi activitatea speciilor ionice prezente, de natura electrodului, precum şi de mărimea curentului ce trece prin sistem.

În potenţiometrie se determină, de fapt, tensiunea electromotoare a unei pile galvanice, de tipul:

electrod indicator | soluţia de analizat || sifon | electrod de referinţă
E_i E_j E_{ref}

cu ajutorul potenţiometrelor sau cu voltmetre electronice.

Pentru obţinerea de măsurători experimentale există două posibilităţi:

— *Potenţiometria directă* presupune o singură măsurare a tensiunii electromotoare iar din relaţia lui *Nernst* se calculează activitatea (concentraţia) substanţei analizate. O aplicaţie principală a potenţiometriei directe este determinarea *p*H-ului. Se bazează pe măsurarea tensiunii electromotoare a pilei formate dintr-un electrod indicator pentru ionii

de hidrogen (electrod de hidrogen, de sticlă, de stibiu ori de chinhidronă) şi un electrod de referinţă (de calomel saturat, de argint-clorură de argint).

Aplicînd relaţia lui *Nernst* se calculează pH-ul în felul următor:

$$E_i - E_{ref} - E_j = 0{,}059\ p\text{H}.$$

Se consideră E_j (potenţialul de joncţiune) mic şi constant, de aceea se poate neglija iar suma $(E_{ref} + E_j)$ este o constantă, k. Valoarea constantei se determină prin măsurarea tensiunii electromotoare a pilei; soluţia de cercetat fiind înlocuită pe rînd cu o serie de soluţii tampon standard cu pH cunoscut. pH-ul soluţiei analizate se calculează din ecuaţia:

$$p\text{H} = \frac{E_i - k}{0{,}059}$$

pH-metrele electronice permit citirea directă a pH-ului.

— *Titrarea potenţiometrică* se bazează pe măsurarea variaţiei tensiunii electromotoare a celulei în funcţie de volumul de titrant adăugat, servind, astfel, la determinarea punctului de echivalenţă. Prezintă o precizie mai mare decît potenţiometria directă. Punctul de echivalenţă este detectat prin apariţia unei modificări relativ mari a tensiunii electromotoare la adăugarea de fracţiuni de volum mici de titrant.

Titrările potenţiometrice se aplică tuturor genurilor de reacţii folosite în volumetrie: acido-bazice, redox, de precipitare, cu formare de complecşi.

Se consideră o reacţie generală de titrare: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ în care: A este substanţa analizată, iar B titrantul.

Se poate realiza o titrare potenţiometrică dacă:

— viteza de reacţie este mare, încît determinarea să se facă rapid;

— reacţia să fie cantitativă;

— să nu aibă loc reacţii secundare;

— stoichiometria reacţiei să fie cunoscută;

— să existe un electrod indicator pentru una dintre substanţele participante la reacţie.

Ultima condiţie presupune că reacţia de titrare trebuie să fie legată direct sau indirect de un sistem redox reversibil, care asigură stabilirea rapidă a potenţialului electrodului indicator, răspunzînd fidel modificărilor de concentraţie din cursul titrării. Există electrozi indicatori adecuaţi pentru toate genurile de titrări.

— În titrările acido-bazice se folosesc ca electrozi indicatori: electrodul de hidrogen, electrodul de sticlă, electrodul de chinhidronă sau electrodul metal-oxid metalic;

— În titrările redox se întrebuinţează electrozi indicatori pentru electroni (electrozi redox) confecţionaţi de obicei dintr-un metal inert.

— În titrările bazate pe reacții de precipitare și cu formare de complecși sînt utilizați frecvent electrozi indicatori pentru ionii metalici (electrozi de specia întîi și de specia a treia).

Curba de titrare potențiometrică este reprezentarea grafică a funcției: $E = f(v)$, E fiind tensiunea electromotoare a celulei potențiometrice iar v, volumul de titrant adăugat. După relația lui *Nernst*, potențialul electrodului indicator variază cu minus logaritmul concentrației speciei analizate. Curbele de titrare potențiometrică sînt curbe logaritmice, iar punctului de inflexiune al curbei îi corespunde pe abscisă volumul de titrant la echivalență. Punctul de echivalență se stabilește, în mod obișnuit prin procedee grafice; se mai poate obține și prin metode de calcul.

a. Probleme și aplicații rezolvate

1. Tensiunea electromotoare a unei soluții, măsurată cu un sistem de electrozi (hidrogen și calomel), are valoarea 0,601 V. Electrodul de calomel este pentru circuitul exterior pozitiv în raport cu electrodul de hidrogen. Să se calculeze pH-ul soluției. Se dau: $E^0_{Hg_2Cl_2/2Hg+2Cl^-} = 0{,}250$ V; $E^0_{2H^+/H_2} = 0{,}700$ V.

Rezolvare:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2; \; -E = -E^0_{ref} + E^0_H - 0{,}059\, pH$$

$$-0{,}601 = -0{,}250 + 0{,}000 - 0{,}059\, pH; \; pH = 5{,}95.$$

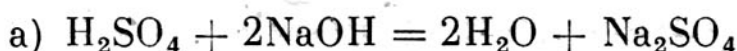
2. Valoarea potențialului standard al unui electrod de chinhidronă este de 0,685 V. Ce valoare va avea tensiunea electromotoare luată în raport cu un electrod de calomel saturat, într-o soluție cu $p\mathrm{H} = 4$? Se dă: $E^0_{Hg_2Cl_2/2Hg+2Cl^-} = 0{,}250$ V.

Rezolvare:

$$E = 0{,}685 - 0{,}250 - 0{,}059\, pH = 0{,}685 - 0{,}250 - 0{,}236 = 0{,}199 \text{ V}.$$

3. La 100 cm³ dintr-o soluție de acid sulfuric $5 \cdot 10^{-2}$ m s-au adăugat 50 cm³ dintr-o soluție de hidroxid de sodiu 10^{-1} m. a) Care este tensiunea electromotoare a soluției măsurată cu un electrod de sticlă ($E^0 = 0{,}360$ V) și un electrod de argint — clorură de argint ($E_0 = 0{,}220$ V)? b) Dar cînd s-au adăugat 200 cm³ din soluția de hidroxid de sodiu? Se consideră $\gamma_{HCl} = \gamma_{NaOH} = 0{,}85$.

Rezolvare:



a) $H_2SO_4 + 2NaOH = 2H_2O + Na_2SO_4$

$$[H^+] = \frac{100 \cdot 10^{-1} - 50 \cdot 10^{-1}}{150} = \frac{10^{-1}}{3}; \; a_{H^+} = \frac{10^{-1}}{3}\, 0{,}85 = 2{,}83 \cdot 10^{-2};$$

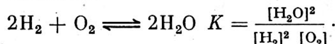
$$p_a H = 1{,}55; \; E = 0{,}360 - 0{,}220 - 0{,}059 \cdot 1{,}55 = 0{,}049 \text{ V}$$

b) $[HO^-] = [NaOH] = \frac{100 \cdot 10^{-1}}{300}$; $a_{HO^-} = \frac{10^{-1}}{3} \cdot 0,85 = 2,83 \cdot 10^{-2}$

$p_aOH = 1,55$; $p_aH = 12,45$; $E = 0,360 - 0,220 - 0,059 \cdot 12,45 =$
$= -0,595$ V.

4. Cunoscînd $E^0_{2H^+/H_2} = 0,000$ V și $E^0_{O_2+4H^+/2H_2O} = 1,230$ V.
să se calculeze constanta echilibrului de mai jos:

Rezolvare:



$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O \quad K = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2 \; [O_2]}.$$

Echilibrul de mai sus se descompune în două cupluri redox:

$$2\,O + 4e^- \rightleftharpoons 2\,O^{2-}; E_1 = 1,230 + \frac{0,059}{4} \log \frac{[O]^2}{[O^{2-}]^2}$$

$$\frac{4\,H - 4e^- \rightleftharpoons 4\,H^+}{2O + 4\,H \rightleftharpoons 2\,O^{2-} + 4\,H^+}; \quad E_2 = 0,000 + \frac{0,059}{4} \log \frac{[H^+]^4}{[H]^4}$$

$$K = \frac{[O^{2-}]^2 \; [H^+]^4}{[O]^2 \; [H]^4}.$$

La stabilirea echilibrului: $E_1 = E_2$

$$1,230 = \frac{0,059}{4} \log \frac{[O^{2-}]^2 \; [H^+]^4}{[O]^2 \; [H]^4} = \frac{0,059}{4} \log K$$

$$K = 10^{\frac{4 \cdot 1,230}{0,059}} = 10^{83,39} = 2,46 \cdot 10^{83}.$$

5. Se dă celula galvanică: $Ag \mid Ag^+ \mid\mid KNO_3 \mid\mid KCl$ (sat), $Hg_2Cl_2 \mid Hg$.
a) Să se exprime relația dintre tensiunea electromotoare și pAg.
b) Care este potențialul celulei la echivalență, dacă se titrează azotat de argint cu o soluție de clorură de potasiu? Se dă: $P_{s\,(AgCl)} = 10^{-10}$.

Rezolvare:

a) $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$; $E^0_1 = 0,800$ V

$1/2Hg_2Cl_2 - e^- \rightleftharpoons Hg + Cl^-$; $E^0_2 = 0,250$ V

$Ag^+ + Hg + Cl^- \rightleftharpoons Ag + 1/2\; Hg_2Cl_2$; $E^0_{(1-2)} = 0,550$ V

$E_{(1-2)} = 0,550 + 0,059 \log [Ag^+] = 0,550 - 0,059\; p\text{Ag}$

b) $[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{P_s} = 10^{-5}$; $E = 0,550 - 0,059 \cdot 5 = 0,255$ V.

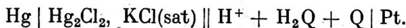
6. Electrodul de chinhidronă este un electrod indicator pentru ionii de hidrogen. Tehnica de măsurare este următoarea: la soluția al cărui

pH se determină, se introduce o cantitate de chinhidronă, un electrod de platină și unul de referință. a) Să se deducă ecuația de dependență a tensiunii electromotoare de pH-ul soluției; b) care este polaritatea electrodului de referință (calomel saturat) la pH 5? c) dar la pH 8? d) La ce pH tensiunea celulei este zero? e) Cum va fi eroarea (în plus sau în minus) la citirea pH-ului în mediu puternic alcalin (pH > 8)? Se dau: $E^\circ_{Q/H_2Q} = 0{,}685$ V

$E^\circ_{Hg_2Cl_2/2Hg+2Cl^-} = 0{,}250$ V.

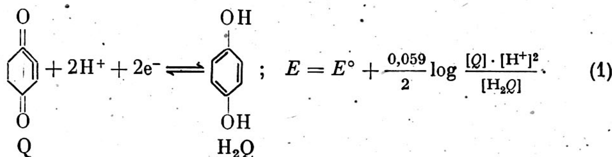
Rezolvare:

a) Celula galvanică este următoarea:



$$Hg \mid Hg_2Cl_2, \; KCl(sat) \parallel H^+ + H_2Q + Q \mid Pt.$$

La suprafața platinei se stabilește următorul echilibru redox:



$$Q + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2Q \; ; \quad E = E^\circ + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{[Q] \cdot [H^+]^2}{[H_2Q]} \qquad (1)$$

Electrodul de chinhidronă este alcătuit dintr-o placă de platină sau de aur scufundată într-o soluție saturată de chinhidronă (amestec echimolar de chinonă și hidrochinonă).

Deoarece: $[Q] = [H_2Q]$, relația (1) devine:

$$E = 0{,}685 + 0{,}059 \log [H^+] = 0{,}685 - 0{,}059 \, pH \qquad (2)$$

b) $E = 0{,}685 - 0{,}250 - 0{,}059 \cdot 5 = 0{,}140$ V (negativă)

c) $E = 0{,}685 - 0{,}250 - 0{,}059 \cdot 8 = -0{,}037$ V (pozitivă)

d) $0{,}000 = 0{,}685 - 0{,}250 - 0{,}059 \, pH$; $pH = 7{,}37$.

e) În mediu puternic alcalin, gradul de disociere al hidrochinonei crește, iar raportul $[Q]/[H_2Q]$ nu mai este egal cu unitatea.

Eroarea va fi în plus deoarece pH-ul este mai mare decît cel real.

7. Să se calculeze produsul de solubilitate al clorurii de argint din potențialele standard ale sistemelor: $E^\circ_{AgCl/Ag+Cl^-} = 0{,}220$ V

$E^\circ_{Ag^+/Ag} = 0{,}800$ V

Rezolvare:



$$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-; \quad E_1^0 = 0{,}220 \text{ V}$$



$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag; \quad E_2^0 = 0{,}800 \text{ V}$$

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-; \qquad E_1^0 - E_2^0 = -0{,}580\ V$$

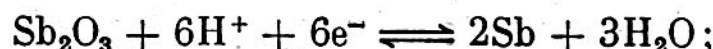
$$-0{,}580 = 0{,}059 \log \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]};$$ în care: $[AgCl] = 1$ şi $[Ag^+][Cl^-] = P_s$

$$\log P_s = -9{,}83; \quad P_s = 1{,}48 \cdot 10^{-10}.$$

8. Să se calculeze concentraţia unei soluţii de acid acetic ştiind că tensiunea electromotoare măsurată cu un cuplu de electrozi (de stibiu şi de argint — clorură de argint) a fost — 0,127 V. Se dau:

$$k_{Sb_2O_3/2Sb} = 0{,}050V; \quad E^0_{AgCl/Ag^+ + Cl^-} = 0{,}220\ V; \quad K_a = 2 \cdot 10^{-5}.$$

Rezolvare:



$$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Sb + 3H_2O;$$

$$E = k + \frac{0{,}059}{6} \log \frac{[Sb_2O_3][H^+]^6}{[Sb]^2 [H_2O]^3}$$

$$[Sb_2O_3] = 1; \quad [Sb] = 1; \quad [H_2O] = 1$$

$$-0{,}127 = 0{,}050 + 0{,}059 \log [H^+]; \quad [H^+] = 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}.$$



$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-; \quad [H^+] = \sqrt{K_a \cdot [CH_3COOH]}$$

$$[CH_3COOH] = \frac{10^{-6}}{2 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^{-2}\ mol \cdot l^{-1}.$$

9. Se iau trei probe, de cîte 50 cm^3 fiecare, dintr-o soluţie de azotat de argint 10^{-1} m şi se titrează cu soluţii 10^{-1} m ce conţin anionii Cl^-, Br^-, şi I^-. Să se calculeze potenţialul electrodului de argint pentru fiecare caz în parte la adăugarea de 49,95 cm^3 din soluţia de titrant: a) cînd nu se ia în considerare concentraţia ionilor de argint proveniţi din dizolvarea precipitatului; b) incluzînd contribuţia solubilităţii halogenurii de argint la modificarea concentraţiei ionilor de argint; c) să se discute rezultatele.

Se dau:

$E^0_{Ag^+/Ag} = 0{,}800\ V$; $P_{s(AgCl)} = 1 \cdot 10^{-10}$; $P_{s(AgBr)} = 1 \cdot 10^{-13}$; $P_{s(AgI)} = 1 \cdot 10^{-16}$.

Rezolvare:

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag; \quad E = 0{,}800 + 0{,}059 \log [Ag^+].$$

a) *Titrant anionul* Cl^-

$$[Ag^+] = \frac{0{,}05 \cdot 10^{-1}}{99{,}95} = 5 \cdot 10^{-5};$$

$$E = 0{,}800 + 0{,}059 \log 5 \cdot 10^{-5} = 0{,}546\ V$$

a) *Titrant anionul* Br^-: $E = 0{,}546$ V
Titrant anionul I^-: $E = 0{,}546$ V

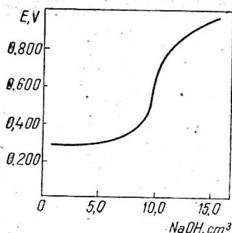


Fig. 4.25. Curbă de titrare potențiometrică.

b) *Titrant anionul* Cl^-:

$$[Ag^+]_t = 5\cdot 10^{-5} + \frac{10^{-10}}{5\cdot 10^{-5}} = 5{,}2\cdot 10^{-5};$$

$$E = 0{,}800 + 0{,}059 \log 5{,}2\cdot 10^{-5} = 0{,}547 \text{ V}$$

Titrant anionul Br^-

$$[Ag^+]_t = 5\cdot 10^{-5} + \frac{10^{-13}}{5\cdot 10^{-5}} \approx 5\cdot 10^{-5};$$

$$E = 0{,}546 \text{ V}$$

Titrant anionul I^-

$$[Ag^+]_t = 5\cdot 10^{-5} + \frac{10^{-16}}{5\cdot 10^{-5}} = 5\cdot 10^{-5};$$

$$E = 0{,}546 \text{ V}.$$

c) Concentrația ionilor de argint provenită din solubilizarea precipitatului influențează potențialul electrodului de argint numai în cazul clorurii de argint. Solubilitățile celorlalte precipitate sînt foarte mici.

10. Se titrează 10 cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric $2\cdot 10^{-1}$ m cu o soluție de hidroxid de sodiu de aceeași concentrație. Să se calculeze *p*H-ul și tensiunea electromotoare la adăugarea următoarelor volume de hidroxid de sodiu: 0,00; 5,00; 9,50; 10,00; 10,50; 20,00 cm³. Să se reprezinte curba de titrare. S-a lucrat cu o pereche de electrozi: electrod de hidrogen și electrod de calomel saturat. Se dau:

$$E^\circ_{2H^+/H_2} = 0{,}000 \text{ V}; \quad E^\circ_{Hg_2Cl_2/2Hg+2Cl^-} = 0{,}250 \text{ V}.$$

Rezolvare:

v titrant cm³	*p*H	*E*, V
0,00	0,70	0,291
5,00	1,18	0,320
9,50	2,29	0,385
10,00	7,00	0,663
10,50	11,69	0,940
20,00	12,82	1,006

Mod de calcul

0,00 cm³ titrant adăugat: $[H^+] = 2\cdot 10^{-1}$;

$pH = 0{,}70$; $E = 0{,}250 + 0{,}059\cdot 0{,}70 = 0{,}291$ V

5,00 cm³ titrant adăugat: $[H^+] = \dfrac{5\cdot 2\cdot 10^{-1}}{15}$;

$pH = 1{,}18$; $E = 0{,}250 + 0{,}059\cdot 1{,}18 = 0{,}320$ V

10,50 cm³ titrant adăugat

$[HO^-] = \dfrac{0{,}5\cdot 2\cdot 10^{-1}}{20{,}5}$; $pOH = 2{,}31$ $pH = 11{,}69$

$E = 0{,}250 + 0{,}059\cdot 11{,}69 = 0{,}940$ V.

Curba de titrare este prezentată în fig. 4.25.

11. Se titrează potențiometric 10 cm³ dintr-o soluție de amoniac cu o soluție de acid clorhidric 10^{-1} m, folosind un electrod de sticlă și un

electrod de calomel saturat. Tensiunea electromotoare la echivalență a fost $-0,203$ V. a) Să se calculeze concentrația soluției de amoniac. b) Cîte grame de amoniac a conținut proba? Se dau:

$k_{sticlă} = 0,360$ V; $E^0_{Hg_2Cl_2/2Hg+2Cl^-} = 0,250$ V; $K_{b(NH_3)} = 2 \cdot 10^{-5}$

$M_{NH_3} = 17.$

Rezolvare:

a) $-0,203 = 0,360 - 0,250 + 0,059 \log [H^+]$; $[H^+] = 10^{-\frac{0,313}{0,059}} =$

$= 5 \cdot 10^{-6}$.

La echivalență: $NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}[NH_4^+]}{K_b}}$; $25 \cdot 10^{-12} = \frac{10^{-14} \cdot [NH_4^+]}{2 \cdot 10^{-5}}$; $[NH_4^+] =$

$= 5 \cdot 10^{-2}$; $[NH_4^+] = [NH_3]_0 \cdot \frac{v}{V}$; $[NH_3]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 10^{-1}$ mol·l^{-1}

b) $\frac{10^{-1} \cdot 17 \cdot 10}{1\,000} = 0,0170$ g NH_3

12. Se titrează 2 mmoli dintr-un acid slab HA cu hidroxid de sodiu. Potențialul la punctul de echivalență este de -96 mV (măsurat cu un cuplu de electrozi, chinhidronă și calomel saturat). Volumul soluției la echivalență este 100 cm³. Să se calculeze constanta de ionizare a acidului HA. Se dau: $E^0_{Q/H_2Q} = 0,685$ V; $E^0_{Hg_2Cl_2/2Hg+2Cl^-} = 0,250$ V.

Rezolvare:

$-0,096 = 0,685 - 0,250 + 0,059 \log [H^+]$; $[H^+ = 10^{-\frac{0,531}{0,059}} = 10^{-9}$

La echivalentă: $A^- + HOH \rightleftharpoons HA + HO^-$

$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{[A^-]}}$; $10^{-18} = \frac{10^{-14} \cdot K_a}{2 \cdot 10^{-2}}$; $K_a = 2 \cdot 10^{-6}$.

13. Tensiunea electromotoare, măsurată cu un cuplu de electrozi (electrod de hidrogen și electrod de calomel) pentru o soluție de acid clorhidric a fost $-0,357$ V. Cu aceeași electrozi s-a măsurat tensiunea electromotoare în cazul unei soluții de hidroxid de sodiu, care a fost $-1,024$ V. Prin amestecarea unui volum v_1 din soluția de acid clorhidric cu volumul v_2 din soluția de hidroxid de sodiu s-au obținut 100 cm³ soluție, la care tensiunea electromotoare a fost $-0,457$ V. Ce valori au v_1 și v_2? Se dau:

$E^0_{2H^+/H_2} = 0,000$ V; $E^0_{Hg_2Cl_2/2Hg+2Cl^-} = 0,280$ V.

Rezolvare:

$$-0{,}357 = -0{,}280 + 0{,}059 \log [H^+];\ [H^+] = 10^{-\frac{0{,}077}{0{,}059}} = 5 \cdot 10^{-2}$$

$$-1{,}024 = -0{,}280 + 0{,}059 \log [H^+];\ [H^+] = 10^{-\frac{0{,}744}{0{,}059}} = 2{,}5 \cdot 10^{-13}$$

$$[HO^-] = 4 \cdot 10^{-2}$$

$$-0{,}457 = -0{,}280 + 0{,}059 \log [H^+];\ [H^+] = 10^{-\frac{0{,}177}{0{,}059}} = 10^{-3}$$

$$\begin{cases} v_1 + v_2 = 100 \\ 5 \cdot 10^{-2}\, v_1 - 4 \cdot 10^{-2} v_2 = 100 \cdot 10^{-3} \end{cases}$$

$$9 \cdot 10^{-2}\, v_1 = 4{,}1;\ v_1 = \frac{4{,}1}{9 \cdot 10^{-2}} = 45{,}56 \text{ cm}^3;\ v_2 = 54{,}44 \text{ cm}^3.$$

14. Se ia o probă de 0,5000 g dintr-o substanță ce conține acidul slab HA. După dizolvare, proba se titrează cu o soluție de hidroxid de sodiu 10^{-1} m utilizînd o pereche de electrozi (electrod de hidrogen și electrod de calomel). La neutralizarea acidului în proporție de 50%, tensiunea electromotoare este $-0{,}499$ V, iar la echivalență este $-0{,}738$ V. Să se calculeze procentul de acid din probă. Se dau:

$E^0_{2H^+/H_2} = 0{,}000$ V; $E^0_{Hg_2Cl_2/2Hg+2Cl^-} = 0{,}280$ V; $M_{HA} = 46$.

Rezolvare:

$$-0{,}499 = -0{,}280 + 0{,}059 \log [H^+];\ [H^+] = 10^{-\frac{0{,}219}{0{,}059}} = 2 \cdot 10^{-4}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]};\ 2 \cdot 10^{-4} = K_a \frac{50}{50};\ K = 2 \cdot 10^{-4}$$

$$-0{,}738 = -0{,}280 + 0{,}059 \log [H^+];\ [H^+] = 10^{-\frac{0{,}458}{0{,}059}} = 1{,}74 \cdot 10^{-8}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{[A^-]}};\ 3 \cdot 10^{-16} = \frac{10^{-14} \cdot 2 \cdot 10^{-4}}{[A^-]};\ [A^-] = 6{,}67 \cdot 10^{-3}.$$

Nu se consideră variația de volum

$$[HA]_0 = [A^-] = 6{,}67 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1};\ \frac{46 \cdot 6{,}67 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0{,}5000} = 61{,}36\%.$$

15. Se titrează potențiometric 60,50 cm³ dintr-o soluție de fer (II) 10^{-1} m cu o soluție de ceriu (IV) $5 \cdot 10^{-2}$ m, utilizînd un electrod de platină și unul de calomel. Cîți cm³ din soluția de ceriu (IV) s-au adăugat, dacă tensiunea electromotoare este 0,579 V? Polaritatea electrodului de platină este pozitivă. Se dau:

$E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}770$ V; $E^\circ_{Hg_2Cl_2/2Hg+2Cl^-} = 0{,}280$ V;

$E^\circ_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1{,}440$ V.

Rezolvare:

$$E_{echiv} = \frac{0,770 + 1,440}{2} = 1,105 \text{ V}$$

$$0,579 = 0,770 - 0,250 + 0,059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}; \quad \frac{v_{Fe^{3+}}}{v_{Fe^{2+}}} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 10$$

$$v_{Fe^{3+}} + v_{Fe^{2+}} = 60,50 \text{ cm}^3.$$

Se notează: $v_{Fe^{3+}} = x$; $v_{Fe^{2+}} = 60,50 - x$

$$\frac{x}{60,50 - x} = 10; \; 11x = 605; \; x = v_{Fe^{3+}} = \frac{605}{11} = 55 \text{ cm}^3.$$

Soluția de ceriu (IV) este de două ori mai diluată

$$v_{Ce^{4+}} = 2 \cdot 55 = 110 \text{ cm}^3.$$

16. O probă de 5 mmoli ce conține ionii M^{2+} este titrată cu anionul X^-, după reacția $M^{2+} + X^- = MX^+$.

Tensiunea electromotoare, măsurată cu un electrod indicator (metalul M) și un electrod de calomel, are la punctul de echivalență valoarea —0,250 V. Volumul la echivalență este de 100 cm³. Să se calculeze potențialul standard al sistemului M^{2+}/M. Se dau:

$E^\circ_{Hg_2Cl_2/2Hg+Cl^-} = 0,250$ V; $\beta_{s(MX^+)} = 10^{12}$.

Rezolvare:

$$-0,250 = E^\circ - 0,250 + \frac{0,059}{2} \log [M^{2+}]; \; -E^\circ = \frac{0,059}{2} \log [M^{2+}]$$

$$\beta_s = \frac{[MX^+]}{[M^{2+}][X^-]} = 10^{12}; \; [M^{2+}]^2 = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{10^{12}} = 5 \cdot 10^{-14}; \; [M^{2+}] =$$

$$= 2,24 \cdot 10^{-7}$$

$$-E^\circ = \frac{0,059}{2} \log 2,24 \cdot 10^{-7} = -0,196; \; E^\circ = 0,196 \text{ V}.$$

17. Să se calculeze potențialul electrodului indicator de mercur la punctul de echivalență, la titrarea a 10 mmoli ioni M^{2+} cu o soluție de complexon III. Se consideră volumul la punctul de echivalență 100 cm³. În soluție s-a introdus o cantitate mică de complexonat de mercur (HgY^{2-}), care împreună cu ionul MY^{2-} formează un electrod de tipul:

$Hg \mid HgY^{2-}, MY^{2-}, M^{2+}$ Se dau: $\beta_{s\,(HgY^{2-})} = 10^{22}$;

$\beta_{s(MY^{2-})} = 10^{12}$; $[HgY^{2-}] = 10^{-2}$; $E^0_{Hg^{2+}/Hg} = 0,850$ V.

Rezolvare:

$$M^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{2-} + 2H^+; \; \beta_{s_1} = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}][H_2Y^{2-}]} = 10^{12}$$

$$Hg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons HgY^{2-} + 2H^+; \quad = \frac{[HgY^{2-}]}{[Hg^{2+}][H_2Y^{2-}]} = 10^{22}$$

$$E = 0,850 + \frac{0,059}{2} \log [Hg^{2+}]; \ [Hg^{2+}] = \frac{[HgY^{2-}]}{\beta_{s_2} [H_2Y^{2-}]}; \ [H_2Y^{2-}] = $$
$$= \frac{[MY^{2-}]}{\beta_{s_1} [M^{2+}]}$$

$$[Hg^{2+}] = \frac{[HgY^{2-}] \ [M^{2+}]\beta_{s_1}}{\beta_{s_2}[MY^{2-}]}; \ [M^{2+}] = \sqrt{\frac{10 \cdot 10^{-2}}{10^{12}}} = 3,16 \cdot 10^{-7}.$$

$$E = 0,850 + \frac{0,059}{2} \log \frac{10^{-2} \cdot 3,16 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{12}}{10^{22} \cdot 10^{-1}} = 0,334 \text{ V}.$$

18. Să se calculeze potențialul unei celule potențiometrice la adăugarea de 75 cm³ dintr-o soluție de azotat de argint 10^{-1} m, la 100 cm³ soluție obținută prin dizolvarea a 0,3718 g clorură de potasiu și a 0,8295 g iodură de potasiu. Ce eroare se introduce la determinarea potențiometrică a celor doi ioni? Se dau: $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,800$; $M_{KCl} = 74,357$ $M_{KI} = 165,90$; $P_{s(AgCl)} = 1 \cdot 10^{-10}$; $P_{s(AgI)} = 1 \cdot 10^{-16}$.

Rezolvare:

$$\frac{0,3718 \cdot 1\,000}{100 \cdot 74,357} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1} \text{ KCl}$$

$$\frac{0,8295 \cdot 1\,000}{100 \cdot 165,90} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1} \text{ KI}.$$

La adăugarea de 75 cm³ din soluția de azotat de argint, ionii de iod sînt precipitați practic total și începe precipitarea ionilor de clor.

$$[Cl^-] = \frac{50 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{175} = 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$[Ag^+] = \frac{10^{-10}}{1,43 \cdot 10^{-2}} = 6,99 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$E = 0,800 + 0,059 \log 6,99 \cdot 10^{-9} = 0,320 \text{ V}.$$

La primul punct de echivalență

$$[Ag^+] = \frac{10^{-16} \cdot 150}{5 \cdot 10^{-2} \cdot 100} = 3 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

Clorura de argint va precipita atunci cînd:

$$[Ag^+] = \frac{10^{-10} \cdot 150}{5 \cdot 10^{-2} \cdot 100} = 3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$[I^-] = \frac{10^{-16}}{3 \cdot 10^{-9}} = 3,33 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$e_r = 100 \frac{3,33 \cdot 10^{-8} \cdot 150}{5 \cdot 10^{-2} \cdot 100} = 1,11 \cdot 10^{-7}\%.$$

b. Probleme și aplicații propuse

1. Care va fi tensiunea electromotoare a unei soluții, măsurată cu un cuplu de electrozi (hidrogen și calomel), la punctul de echivalență, cînd se titrează 25 cm^3 dintr-o soluție de acid acetic $4 \cdot 10^{-1}$ n, cu o soluție de hidroxid de sodiu $4 \cdot 10^{-1}$ n? Se dau: $E^0_{2H^+/H_2} = 0{,}000$ V; $E^0_{Hg_2Cl_2/2\ Hg + 2Cl^-} = 0{,}250$ V $K_{a(CH_3COOH)} = 2 \cdot 10^{-5}$.

R. 0,781 V.

2. Cîte grame de acid clorhidric sînt dizolvate în 500 cm^3 soluție, dacă tensiunea electromotoare a soluției, măsurată cu un electrod de chinhidronă și un electrod de calomel saturat, este de 0,317 V?. Polaritatea electronului de calomel este negativă. Se dau: $E^0_{Hg_2Cl_2/2\ Hg+2Cl^-} = 0{,}250$ V; $E^0_{Q/H_2Q} = 0{,}685$ V; $M_{HCl} = 36{,}457$

R. 0,1823 g.

3. Care este raportul [acid acetic]/ [acetat de sodiu] într-o soluție tampon, dacă tensiunea electromotoare măsurată cu un cuplu de electrozi (chinhidronă și argint-clorură de argint) este de 0,229 V? Polaritatea electrodului de chinhidronă este pozitivă. Se dau: $E^0_{Q/H_2Q} = 0{,}685$ V; $E^0_{AgCl/Ag+Cl^-} = 0{,}220$ V; $K_{a(CH_3COOH)} = 2 \cdot 10^{-5}$

R. 5.

4. La o soluție de azotat de argint se adaugă acid clorhidric în exces, încît final concentrația în acid clorhidric este 10^{-2} m. Concentrația ionilor de argint a fost evaluată cu un cuplu de doi electrozi (electrod indicator de argint și electrod de calomel). Tensiunea electromotoare a celulei este 0,048 V. Să se calculeze produsul concentrațiilor ionilor de argint și de clor. Se dau: $E^0_{Ag^+/Ag} = 0{,}800$ V; $E^0_{Hg_2Cl_2/2Hg+2Cl^-} = 0{,}280$ V.

R. 10^{-10}.

5. Să se calculeze p_aH-ul unei soluții, știind că tensiunea electromotoare măsurată cu un electrod de sticlă și un electrod de calomel este —0,097 V. Care este pH-ul soluției, dacă tăria ionică a fost 0,10? Se dau: $k_{sticlă} = 0{,}360$ V; $E^0_{Hg_2Cl_2/2Hg+2Cl^-} = 0{,}280$ V.

R. 3; 2,88.

6. Se titrează potențiometric 25 cm^3 dintr-o soluție de hidroxid de sodiu $5 \cdot 10^{-2}$ n, cu o soluție de acid clorhidric 10^{-1} m. a) Să se indice volumul de titrant, pH-ul și potențialul la echivalență. b) Să se delimiteze saltul la echivalență pentru $e_r = \pm 0{,}40\%$. Se lucrează cu un electrod de hidrogen și cu un electrod de calomel saturat. Se dau: $E^0_{2H^+/H_2} = 0{,}000$ V; $E^0_{Hg_2Cl_2/2Hg+2Cl^-} = 0{,}250$V.

R. a) 12,50 cm^3; 7,00; 0,663 V; b) ΔpH = (10,12 — 3,87); ΔE = (0,847 — 0,478) V.

7. Se titrează 50 cm^3 dintr-o soluție de acid acetic cu o soluție de hidroxid de sodiu 2 m. Potențialul la echivalență măsurat cu un cuplu de electrozi (electrod de sticlă și electrod de calomel saturat) a fost —0,433 V. Să se calculeze concentrația soluției de acid acetic și cantitatea de acid acetic. Se dau: $k_{sticlă} = 0,360$ V; $E^0_{Hg_2Cl_2/2Hg+2Cl^-} = 0,250$ V; $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$; $M_{CH_3COOH} = 60$

R. $5 \cdot 10^{-1}$ $mol \cdot l^{-1}$; 1,5000 g.

8. Se titrează 100 cm^3 dintr-o soluție de staniu (II) cu o soluție de ceriu (IV) $2 \cdot 10^{-1}$ m, utilizînd un cuplu de electrozi redox. Să se calculeze concentrația soluției de staniu (II), dacă potențialul la adăugarea de 99 cm^3 de titrant a fost 0,209 V. Se dau: $E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = 0,150$V

R. 10^{-1} m.

9. Se titrează 25 cm^3 dintr-o soluție de azotat de argint $5 \cdot 10^{-1}$ m cu o soluție de clorură de sodiu de aceeași concentrație. Să se calculeze tensiunea electromotoare creată între un electrod de argint și un electrod de calomel la următoarele volume de titrant adăugat: 24,50; 25,00 și 25,50 cm^3. Se dau: $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,800$ V; $E^0_{Hg_2Cl_2/2Hg+2Cl^-} = 0,250$ V; $P_{s(AgCl)} = 1 \cdot 10^{-10}$

R. 0,414 V; 0,255 V; 0,096 V.

10. Se titrează o soluție de azotat de argint $5 \cdot 10^{-2}$ m cu o soluție de complexon III de aceeași concentrație, cu un sistem de electrozi (de argint și de calomel saturat). a) Să se calculeze potențialul la echivalență. b) Care este ΔE pentru $e_r = \pm$ 1,00%? Se dau: $E^0_{Ag^+/Ag} = 0,800$ V; $E^0_{Hg_2Cl_2/2Hg+2Cl^-} = 0,250$ V; $\beta_{s(AgY^{3-})} = 2 \cdot 10^7$.

R. 0,287 V; 0,101 V (0,338—0,237).

4.2.8. Conductometrie

Metodele conductometrice de analiză se bazează pe măsurarea conductanței soluțiilor sau a topitourilor. Soluțiile de electroliți conduc curentul electric prin migrarea ionilor sub influența unui gradient de potențial. Prin analogie cu conductorii metalici se aplică și pentru soluțiile electroliților legea lui Ohm, stabilindu-se relații de dependență între conductanța soluțiilor și concentrația lor.

Conductanța unei coloane de soluție electrolit, existentă între doi electrozi, este o mărime inversă rezistenței, definită de relația:

$$L = \frac{1}{R} = \frac{a}{\rho l} = \varkappa \frac{a}{l} \qquad (1)$$

în care:

L este conductanța, în siemens (S);
R — rezistența în ohmi (Ω);
ρ — rezistivitatea, în $\Omega \cdot cm$;

a — aria secțiunii coloanei de soluție, în cm^2;
l — lungimea coloanei de soluție, în cm;
$\varkappa$ — conductibilitatea specifică sau conductivitatea electrolitului, în $S \cdot cm^{-1}$.

Concductivitatea unei soluții de electrolit depinde de natura electrolitului, de concentrația soluției, de diferența de potențial aplicată și de temperatură.

Pentru a compara conductibilitatea electrică a diverșilor electroliți se recurge la o funcție denumită *conductanța echivalentă*, dată de expresia:

$$\Lambda = 1\,000 \frac{\varkappa}{C} \tag{2}$$

în care: Λ este conductanța echivalentă, în $S \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$;

C — concentrația, în $val \cdot l^{-1}$.

Înlocuind valoarea lui $\varkappa$ din (2) în (1) se obține:

$$L = \frac{\Lambda C}{1\,000} \cdot \frac{a}{l} \cdot \tag{3}$$

Raportul $\frac{l}{a}$ rămîne constant pentru o anume celulă conductometrică și este *constanta celulei*, notată θ

$$L = \frac{\Lambda C}{1\,000\,\theta} \cdot \tag{4}$$

Constanta celulei se obține experimental, determinînd conductanța unei celule cu o soluție de electrolit ce are $\varkappa$ cunoscut.

Conductanța echivalentă, în cazul ideal, nu depinde de concentrație ci numai de natura substanței și de temperatură. Pentru cazurile reale (diluție mică) Λ crește cînd concentrația scade, tinzînd către o valoare limită la diluție infinită.

Conductanța echivalentă la diluție infinită (Λ_∞) sau la tărie ionică zero (Λ_0) este proporțională cu suma conductanțelor ionice a tuturor ionilor din soluție, la diluție infinită:

$$\Lambda_0\,(\Lambda_\infty) = \lambda_+^0 + \lambda_-^0;\ \text{iar},\ \lambda_+^0 = 96\,500\ u_+^0;\ \lambda_-^0 = 96\,500\ u_-^0 \tag{5}$$

Relația (5) stabilește contribuția fiecărui ion la conductanța electrolitului, cunoscută sub denumirea de legea migrării independente a lui *Kohlrausch.*

Conductanța echivalentă la diluție infinită a unei soluții este egală cu suma conductanțelor echivalente ale tuturor speciilor ionice din soluție:

$$L = \frac{1}{1\,000\,\theta} \sum_{i=1}^{i=n} C_i \lambda_i. \tag{6}$$

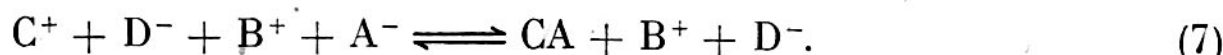
Relația (6) demonstrează că există o dependență liniară între concentrația unui ion din soluție și contribuția ionului respectiv la conductanța totală a soluției. În tabelul 4.3. sînt date conductanțele ionice limită în apă la 25°C, pentru diferiți ioni.

Tabelul 4.3.

Conductanțe ionice limită în apă la 25° C

Cationi		Anioni	
H_3O^+	350	HO^-	198
Li^+	39	Cl^-	76
Na^+	50	Br^-	78
K^+	74	I^-	76
NH_4^+	73	NO_3^-	71
Ag^+	62	HCO_3^-	45
1/2 Mg^{2+}	53	CH_3COO^-	41
1/2 Ca^{2+}	60	ClO_4^-	67
1/2 B_a^{2+}	65	1/2 CO_3^{2-}	70
1/2 Zn^{2+}	56	1/2 $C_2O_4^{2-}$	24
1/2 Cu^{2+}	57	1/2 SO_4^{2-}	80
1/2 Pb^{2+}	73	1/2 CrO_4^{2-}	82
1/2 Fe^{2+}	54	1/3 PO_4^{3-}	80
1/3 Fe^{3+}	68	1/4 $Fe(CN)_6^{4-}$	111

Titrarea conductometrică Se consideră un electrolit CD titrat cu un reactiv BA, după reacția:



$$C^+ + D^- + B^+ + A^- \rightleftharpoons CA + B^+ + D^-. \qquad (7)$$

Produsul CA este o substanță stabilă (puțin disociată, precipitat sau un complex). Variația conductanței pe parcursul titrării va depinde de diferența între mobilitatea ionilor ce se schimbă (în exemplul ales, de diferența mobilităților ionilor C^+ și B^+).

Curbele de titrare pot prezenta următoarele forme (fig. 4.26)

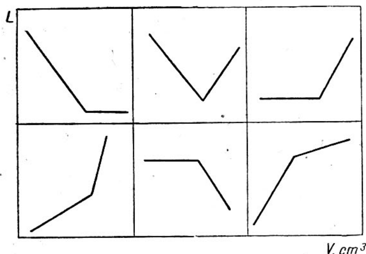


Fig. 4.26. Curbe de titrare conductometrică.

Punctul de echivalență se determină în general, grafic prin intersectarea celor două segmente de dreaptă. Se poate utiliza și procedeul prin calcul, rezolvînd ecuațiile celor două drepte pentrn punctul comun de intersecție.

Titrarea conductometrică se aplică în titrimetria acid-bazică, titrimeria bazată pe reacții de precipitare și cu formare de complecși.

1. Să se calculeze conductanța a 10 cm³ dintr-o soluție de acid acetic $5 \cdot 10^{-1}$ m, cunoscînd $u_{H^+} = 3{,}62 \cdot 10^{-3}$ și $u_{CH_3COO^-} = 4{,}2 \cdot 10^{-4}$. Se dă: $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$.

Rezolvare:

$$\lambda_{H^+} = 3{,}62 \cdot 10^{-3} \cdot 96\,500 = 349;\ \lambda_{CH_3COO^-} = 4{,}2 \cdot 10^{-4} \cdot 96\,500 = 40{,}5$$

$$\Lambda_0 = \lambda_{H^+} + \lambda_{CH_3COO^-} = 349 + 40{,}5 = 389{,}5\ \ S \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha};\ C\alpha^2 + k_a\alpha - k_a = 0;\ \alpha = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_aC}}{2C}$$

$$\alpha = \frac{-2 \cdot 10^{-5} + \sqrt{4 \cdot 10^{-10} + 4 \cdot 2 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{-3}}}{2 \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = \frac{-2 \cdot 10^{-5} + 63{,}28\,28 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}} =$$
$$= 6{,}128 \cdot 10^{-2}$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0};\ \Lambda = 6{,}128 \cdot 10^{-2} \cdot 389{,}5 = 23{,}87\ \ S \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$$

$$\varkappa = \frac{\Lambda\, C}{1\,000} = \frac{23{,}87 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{1\,000} = 119{,}35 \cdot 10^{-6}\ S \cdot cm^{-1}$$

$$L = 119{,}35 \cdot 10^{-6} \cdot 10 = 119{,}35 \cdot 10^{-5}\ S.$$

2. Rezistența unei celule conductometrice ce conține o soluție de clorură de potasiu 10^{-1} m este de 325 Ω. Conductivitatea soluției de clorură de potasiu este 0,0851 S cm⁻¹. După ce se schimbă soluția de clorură de potasiu cu o soluție de acid sulfuric $5 \cdot 10^{-2}$ n, rezistența celulei este de 1 310 Ω. Să se determine conductanța echivalentă a soluției de acid sulfuric.

Rezolvare:

$$\theta = \varkappa R = 0{,}0851 \cdot 325 = 27{,}6575\ cm^{-1}$$

$$\Lambda = \frac{1\,000\,\theta}{CR} = \frac{1\,000 \cdot 27{,}6575}{5 \cdot 10^{-2} \cdot 1\,310} = 422{,}252\ \ S \cdot cm^2 \cdot val^{-1}.$$

3. Se titrează conductometric o soluție ce conține hidroxid de sodiu, cu o soluție de acid clorhidric 10^{-2} n. Indicațiile conductometrului sînt următoarele:

v, HCl în cm³	1	2	3	4	5	6	7	8
Indicațiile aparatului	15,0	14,5	13,9	13,5	14,2	15,0	15,7	16,4

a) Să se calculeze cantitatea de hidroxid de sodiu. b) Să se calculeze concentrația soluției de hidroxid de sodiu, dacă pentru determinare s-au luat 6,50 cm³ soluție. Se dă: $M_{NaOH} = 40$.

Rezolvare:

Punctul de echivalență corespunde unui volum de soluție HCl egal cu 4 cm^3

a) $\frac{40 \cdot 10^{-2} \cdot 4}{1\,000} = 0{,}0016$ g NaOH; b) $\frac{0{,}0016 \cdot 1\,000}{6{,}50 \cdot 40} = 6{,}15 \cdot 10^{-3}$ n.

4. O probă de 10 cm^3 soluție ce conține acid clorhidric și acid acetic a fost titrată cu o soluție de hidroxid de sodiu 10^{-1} n. S-au obținut următoarele rezultate:

v NaOH în cm^3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Indicațiile aparatului	59	50	39	35	28	25	28	31	35	36	45	53

Să se calculeze concentrațiile celor doi acizi. Se dau: $M_{HCl} = 36{,}457$; $M_{CH_3COOH} = 60$.

Rezolvare:

Volumele de soluție de hidroxid de sodiu corespunzătoare celor două puncte de echivalență sînt 6 cm^3 și respectiv 10,20 cm^3.

$$\frac{36{,}457 \cdot 10^{-1} \cdot 6}{1\,000} = 0{,}0219 \text{ g HCl}; \quad \frac{0{,}0219 \cdot 1\,000}{10 \cdot 36{,}457} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ n}$$

$$\frac{60 \cdot 10^{-1} \cdot 4{,}20}{1\,000} = 0{,}0252 \text{ g } CH_3COOH; \quad \frac{0{,}0252 \cdot 1\,000}{10 \cdot 60} = 4{,}2 \cdot 10^{-2} \text{ n.}$$

5. Se titrează conductometric o soluție de azotat de argint cu o soluție de clorură de bariu 10^{-2} m. a) Cum variază conductanța soluției pe parcursul titrării? Conductanța soluției începe să crească la adăugare de 10 cm^3 dintr-o soluție de clorură de bariu. b) Ce cantitate de azotat de argint a conținut soluția analizată? Se dau: $M_{AgNO_3} = 169{,}86$;

$\lambda_{Ag^+} = 62$; $\lambda_{Ba^{2+}} = 65$.

Rezolvare:

a) Conductantața se menține practic constantă pînă la momentul de echivalență și apoi crește.

b) $\frac{169{,}86 \cdot 10^{-2} \cdot 10}{1\,000} = 0{,}0170$ g Ag NO_3.

6. Rezistența unei soluții saturate de sulfat de bariu într-o celulă conductometrică, este de 236 Ω, iar a apei în aceleași condiții este de 112 Ω a) Să se calculeze solubilitatea și produsul de solubilitate al sulfatului de bariu. b) Ce eroare s-a făcut la determinarea solubilității sulfatului de bariu, dacă se consideră solubilitatea molară egală cu 10^{-5} mol · l^{-1}? Se dau: $\theta = 0{,}18 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}; $\lambda_{Ba^{2+}} = 65$; $\lambda_{SO_4^{2-}} = 80$.

Rezolvare:

$$R = \frac{1\,000\theta}{\sum\limits_{i=0}^{i=n} C_i\lambda_i}; \quad 236 - 112 = \frac{0{,}18}{(65+80)\,C}; \quad S = C = \frac{0{,}18}{124 \cdot 145} =$$

$$= 1{,}0011 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot l^{-1}}$$

$$P_s = (1{,}0011 \cdot 10^{-5})^2 = 1{,}0022 \cdot 10^{-10}; \quad e_r = 100\,\frac{1{,}1 \cdot 10^{-8}}{1{,}0011 \cdot 10^{-5}} =$$

$$= 1{,}1 \cdot 10^{-1}\ \%.$$

b. Probleme şi aplicaţii propuse

1. Conductivitatea ($\varkappa$) unei soluţii dintr-o bază slabă $B(OH)_2$ este egală cu $5 \cdot 10^{-4}$ $S \cdot cm^{-1}$. Conductanţele ionice limită ale cationului şi anionului sînt 50 şi respectiv 200. Să se calculeze constanta totală de ionizare a bazei, ştiind că, concentraţia soluţiei de bază este $5 \cdot 10^{-2}$ m.

R. $8{,}16 \cdot 10^{-8}$.

2. Conductanţa echivalentă a unei soluţii de clorură de calciu este egală cu 67,3 $S \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$. Să se calculeze rezistenţa unei celule conductometrice ce conţine o soluţie de clorură de calciu de concentraţie 10^{-1} n, aria electrozilor este de 1 cm^2 iar distanţa dintre electrozi de 0,3cm

R. 44,576 Ω.

3. Se titrează 10 cm^3 dintr-o soluţie de acid clorhidric cu o soluţie de hidroxid de sodiu 10^{-1} m şi se găsesc următoarele rezultate:

v, Na OH în cm^3	5	7	9	10	11	13	15
Indicaţiile aparatului	30,25	23,20	16,50	13,00	15,80	18,30	24,00

Care este normalitatea soluţiei de acid clorhidric?

R. 10^{-1} n.

4. Se titrează conductometric o soluţie de clorură de bariu cu o soluţie de sulfat de sodiu $5 \cdot 10^{-2}$ m. a) Cum variază conductanţa soluţiei pe parcursul titrării? Conductanţa minimă a soluţiei a corespuns la 5 cm^3 din soluţia de sulfat de sodiu. b) Ce cantitate de clorură de bariu conţine soluţia? Se dau: $M_{BaCl_2 \cdot 2H_2O} = 244{,}25$; $\lambda_{Ba^{2+}} = 65$; $\lambda_{Na^+} = 50$.

R. a) Conductanţa scade pînă la punctul de echivalenţă şi apoi creşte; b) 0,0611 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$.

5. Conductanţa relativă a unei soluţii saturate de clorură de argint, într-o celulă conductometrică, este de $2 \cdot 10^{-2}$ S, iar a apei în aceleaşi

condiţii este $9 \cdot 10^{-3}$ S. Să se calculeze solubilitatea şi produsul de solubilitate al clorurii de argint, dacă constanta celulei este $0{,}18 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}. Se dau: $\lambda_{Ag^+} = 62$; $\lambda_{Cl^-} = 76$

R. $1{,}43 \cdot 10^{-5}$ mol · l^{-1}; $2{,}04 \cdot 10^{-10}$.

4.3. SPECTROFOTOMETRIE

Dintre metodele optice, spectrofotometria permite un studiu analitic al reacţiilor în soluţie, fiind utilizată atît pentru identificarea şi determinarea substanţelor, cît şi pentru studii fundamentale ale echilibrelor în soluţie. Metodele spectrofotometrice se bazează pe procese de absorbţie a radiaţiilor luminoase de către moleculele substanţelor. Existenţa unui spectru de absorbţie complex, caracteristic, constituie un mijloc pentru identificarea substanţelor (în acest scop este exploatat în special domeniul infraroşu al spectrului). Pentru determinări cantitative se procedează la măsurarea absorbanţei radiaţiilor luminoase de către substanţe, utilizînd mai ales radiaţii ce aparţin domeniului vizibil şi ultraviolet al spectrului.

Legea de bază a spectrofotometriei prezintă relaţia dintre absorbţia unei radiaţii a cărei lungime de undă corespunde unei absorbţii maxime a substanţei respective şi produsul dintre grosimea traiectului absorbant şi concentraţie. A fost formulată de către *Bouguer — Lambert — Beer*:

$$T = \frac{I_t}{I_0} = 10^{-\varepsilon l C}; \quad A = -\log T = \varepsilon l C \qquad (1)$$

în care:

- T este transmitanţa;
- I_t — intensitatea radiaţiei transmise;
- I_0 — intensitatea radiaţiei incidente;
- A — absorbanţa;
- ε — coeficient molar de absorbanţă (absorbtivitatea molară), în mol^{-1} · cm^2;
- l — grosimea stratului absorbant, în cm;
- C — concentraţia, în mol · l^{-1}.

Măsurarea absorbanţei cu un aparat, denumit spectrofotometru, constituie un mijloc pentru determinarea concentraţiilor substanţelor absorbante. Relaţia dintre A şi C fiind liniară este foarte comodă pentru determinări.

Metode de analiză

Procedeul comparaţiei utilizează o soluţie de comparaţie de concentraţie cunoscută (C_c) a substanţei ce se determină. Determinările se efectuează egalînd intensitatea luminii transmise prin soluţia etalon

cu aceea transmisă prin soluția de concentrație necunoscută (C_n), făcînd să varieze grosimea stratului absorbant. La egalizarea intensităților transmise, ambele soluții prezintă aceeași absorbanță:

$$\varepsilon C_c l_c = \varepsilon C_n l_n \text{ sau: } C_n = C_c \frac{l_c}{l_n}. \quad (2)$$

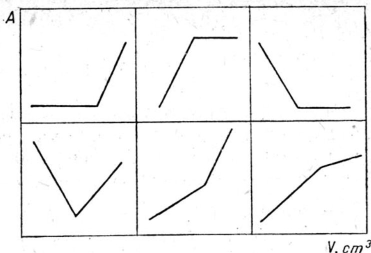


Fig. 4.27. Curbe de titrare spectrofotometrică.

Metoda curbelor de etalonare presupune trasarea unei curbe de calibrare, absorbanță — concentrație, pe probe de concentrație cunoscută, obținîndu-se o dreaptă care pleacă din originea coordonatelor, iar panta dreptei depinde de mărimea coeficientului molar de absorbanță. Se măsoară absorbanța probei analizate, pregătită în același fel ca și probele etalon și, prin intermediul curbei de calibrare, se determină concentrația acesteia.

Titrarea spectrofotometrică. Absorbanța fiind o funcție liniară de concentrația substanțelor absorbante, măsurarea sa permite să se urmărească variația concentrației pe parcursul reacției de titrare și astfel să fie sesizat pe cale spectrofotometrică punctul de echivalență. Metoda se poate aplica atunci cînd unul dintre componenții reacției de titrare (substanța analizată, titrantul sau produsul format) prezintă absorbție optică la lungimea de undă la care se lucrează. Curba de titrare este alcătuită din două segmente de dreaptă, la intersecția cărora se află punctul de echivalență. În figura 4.27. sînt prezentate cîteva curbe de titrare spectrofotometrică.

În cazul în care nici una din speciile incluse în reacția de titrare nu absoarbe suficient, la lungimea de undă de lucru, se poate adăuga un indicator. Se lucrează de obicei, la lungimea de undă, la care absoarbe indicatorul liber, iar curba de titrare prezintă un salt la echivalență.

a. Probleme și aplicații rezolvate

1. O probă de 0,5082 g aliaj ce conține mangan a fost dizolvată și s-a oxidat mangnul la permanganat. Soluția s-a adus la un balon cotat de 50 cm³. Absorbanța soluției este de două ori mai mare decît a unei soluții de permanganat de potasiu 10^{-3} m. Să se calculeze procentul de mangan din aliaj. Se dau: $A_{Mn} = 55$; $M_{KMnO_4} = 158$.

$A_1 = \varepsilon l C_e$ (absorbanța soluției etalon)

$A_2 = \varepsilon l C_n$ (absorbția soluției analizate)

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{C_c}{C_n}; \quad \frac{A_1}{2A_1} = \frac{10^{-3}}{C_n}; \quad C_n = [MnO_4^-] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$\frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 158}{1\,000} = 0{,}0158 \text{ g } KMnO_4; \quad \frac{0{,}0158 \cdot 55 \cdot 100}{158 \cdot 0{,}5082} = 1{,}08 \text{ \%Mn}.$$

2. O soliţe conţine 4 000 μg fer (III)/dm^3 soluţie. După ce ferul a fost trecut în complex cu acidul sulfosalicilic, s-a găsit absorbanţa soluţiei, măsurată cu o cuvă de 0,5 cm, egală cu 0,61. Să se calculeze coeficientul molar de absorbanţă al complexului. Se dă: $A_{Fe} = 55{,}85$.

Rezolvare:

$$A = \varepsilon l C; \quad C = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{55{,}85}; \quad \varepsilon = \frac{0{,}61 \cdot 55{,}85}{0{,}5 \cdot 4 \cdot 10^{-3}} = 17\,034 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2.$$

3. Pentru determinarea nichelului s-a utilizat metoda spectrofotometrică. Ionul de nichel a fost complexat cu dimetilglioxină, iar compusul format a fost extras în cloroform. S-a măsurat absorbanţa la lungimea de undă de 445 nm. S-a trasat o curbă de etalonare luînd următoarele volume dintr-o soluţie de nichel 10^{-3} m; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 cm^3 care au fost aduse la un volum de 25 cm^3, iar absorbanţele corespunzătoare au fost: 0,13; 0,25; 0,39; 0,50. Cuva a avut grosimea de 1 cm. Cîte grame de Ni sînt în 250 cm^3 soluţie de nichel, dacă s-a luat 1 cm^3, s-a prelucrat ca mai sus, s-a adus la un volum de 25 cm^3 şi s-a obţinut absorbanţa 0,41? Se dă: $A_{Ni} = 58{,}71$.

Rezolvare:

$$[Ni^{2+}] = \frac{10^{-3} \cdot 0{,}41}{25 \cdot 0{,}50} = 3{,}28 \cdot 10^{-5} \text{mol} \cdot l^{-1}; 3{,}28 \cdot 10^{-5} : 58{,}71 =$$

$$= 1{,}93 \cdot 10^{-3} \text{mg/cm}^3$$

$$1{,}93 \cdot 10^{-3} \cdot 250 = 0{,}482 \text{ mg/250 cm}^3.$$

4. Absorbtivitatea molară a unui compus X, cu masa moleculară 100 este 5 000. Cîte grame de substanţă ce conţine 2,00% compus X trebuie să se ia la analiză, încît determinarea spectrofotometrică să se facă cu maximum de precizie? Volumul final al soluţiei este de 100 cm^3, iar cuva are grosimea de 1 cm.

Rezolvare:

Se consideră absorbanţa minimă, ce se poate citi cu precizie la un spectrofotometru, egală cu 0,10.

$$0{,}10 = 5\,000 \cdot C; \; C = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot l^{-1} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/100 cm}^3 =$$

$$= 2 \cdot 10^{-4} \text{ g/100 cm}^3$$

$$\frac{2 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{2} = 0{,}0100 \text{ g (mărimea probei)}.$$

5. Se dau două substanțe colorate (X și Y) cărora li se determină absorbanța la două lungimi de undă (λ_1 și λ_2), obținîndu-se următoarele rezultate:

Substanță	Concentrație $mol \cdot l^{-1}$	Absorbanță	
		$\lambda_1 = 390$ nm	$\lambda_2 = 670$ nm
X	$2 \cdot 10^{-4}$	0,850	0,200
Y	10^{-3}	0,120	0,720
$X + Y$	necunoscută	0,460	0,900

Celula a avut grosimea de 2 cm. Să se calculeze concentrațiile substanțelor X și Y din amestec.

Rezolvare:

La lungimea de undă de 390 nm

$$A_X = 0{,}850 = 2\varepsilon_X \cdot 2 \cdot 10^{-4};\ \varepsilon_X = \frac{0{,}850}{4 \cdot 10^{-4}} = 2\,125$$

$$A_Y = 0{,}120 = 2\varepsilon_Y \cdot 10^{-3};\ \varepsilon_Y = \frac{0{,}120}{2 \cdot 10^{-3}} = 60.$$

La lungimea de undă de 670 nm

$$A_X = 0{,}200 = 2\ \varepsilon_X \cdot 2 \cdot 10^{-4};\ \varepsilon_X = \frac{0{,}200}{4 \cdot 10^{-4}} = 500$$

$$A_Y = 0{,}720 = 2\varepsilon_Y \cdot 10^{-3};\ \varepsilon_Y = \frac{0{,}720}{2 \cdot 10^{-3}} = 360.$$

În amestec $X + Y$

$$2\,125 \cdot 2\ C_X + 60 \cdot 2\ C_Y = 0{,}460$$

$$500 \cdot 2C_X + 360 \cdot 2\ C_Y = 0{,}900$$

$$C_X = 7{,}59 \cdot 10^{-5}\ mol \cdot l^{-1};\ C_Y = 1{,}14 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot l^{-1}.$$

6. Un ion incolor M^{3+} formează cu un ligand incolor L^- un complex colorat ML_6^{3-}. Se adaugă la o soluție ce conține ionul M^{3+} de concentrație 10^{-3} m un exces de ligand încît ionii metalici sînt complexați practic total. Absorbanța soluției, măsurată cu o cuvă de 1 cm grosime este 0,840. La o altă probă de soluție ce conține ionul M^{3+} de aceeași concentrație, s-a adăugat soluția de ligand încît concentația acestuia este $5 \cdot 10^{-3}$ m (nu au fost complexați total ionii M^{3+}), iar absorbanța măsurată cu aceeași cuvă, este 0,588. Să se calculeze constanta de stabilitate a complexului.

$$[ML_6^{3-}] = 10^{-3};\quad A_1 = 0{,}840 = \varepsilon \cdot 10^{-3};\quad \varepsilon = 840$$

$$A_2 = 0{,}588 = 840\ C;\quad C = [ML_6^{3-}] = \frac{0{,}588}{840} = 7 \cdot 10^{-4}\ mol \cdot l^{-1}$$

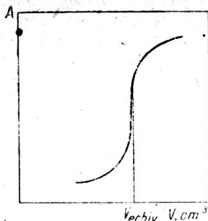


Fig. 4.28. Curbă de titrare spectrofotometrică cu indicator.

$$\beta_s = \frac{[ML_6^{3-}]}{[M^{3+}][L^-]^6}; \quad [M^{3+}] = 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-4} =$$

$$= 3 \cdot 10^{-4};$$

$$[L^-] = 5 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 7 \cdot 10^{-4} = 8 \cdot 10^{-4}$$

$$\beta_s = \frac{7 \cdot 10^{-4}}{3 \cdot 10^{-4} \cdot (8 \cdot 10^{-4})^6} = 8{,}9 \cdot 10^{18}.$$

7. Se titrează spectrofotometric ionul de cupru cu o soluție de complexon III 10^{-2} m, în prezența indicatorului violet de pirocatehină. Se lucrează la lungimea de undă de 440 nm, corespunzătoare absorbției optice a indicatorului. a) Ce formă are curba de titrare? b) Ce concentrație a avut soluția de cupru, dacă s-au titrat 100 cm³ cu 25 cm³ din soluția de complexon? c) Ce cantitatea de cupru a conținut soluția? Se dă: $A_{Cu} = 63{,}54$.

Rezolvare:

a) Este o curbă cu salt (fig. 4.28.)

b) $25 \cdot 10^{-2} = 100\,[Cu^{2+}]; \quad [Cu^{2+}] = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{mol} \cdot l^{-1}$

$$\frac{63{,}54 \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-3}}{10} = 0{,}0159\ \text{g}\ Cu^{2+}.$$

8. Care este grosimea stratului absorbant al unei soluții cu absorbtivitatea molară de 5 000 și concentrația 10^{-3} m, dacă intensitatea radiației transmise este 1/10 din intensitatea radiației incidente.

Rezolvare:

$$I_t = I_0 10^{-\varepsilon Cl}; \quad 10^{-\varepsilon Cl} = \frac{I_t}{I_0} = 10^{-1}; \quad \varepsilon Cl = 1;$$

$$l = \frac{1}{5\,000 \cdot 10^{-3}} = 0{,}2\ \text{cm}.$$

b. Probleme și aplicații propuse

1. Soluția A de concentrație C prezintă absorbanța 0,25 față de o probă oarbă. Să se calculeze absorbanțele soluțiilor B și D de concentrații $2C$ și respectiv $3C$.

R. 0,50; 0,75.

2. O soluție conține 3,0 miligrame ioni de fer (II) la un litru de soluție. Ferul a fost complexat cu 1,10 — fenantrolină. Absorbanța soluției, măsurată cu o cuvă de 1 cm grosime, a fost 0,62. Să se calculeze absorbtivitatea molară a complexului. Se dă: $A = 55{,}85$.

R. 11 456 $mol^{-1} \cdot cm^2$.

3. Un compus cu masa moleculară 200 are coeficientul molar de absorbanță $3 \cdot 10^5$. Cîte grame din acest compus trebuie să se dizolve într-un litru de soluție, încît după diluare de 250 ori, soluția care rezultă să aibă absorbanța 0,60, măsurată cu o celulă de 1 cm grosime?

R. 0,1000 g.

4. Complexul format de ionul Pb^{2+} cu o soluție de complexon III prezintă absorbanță la lungimea de undă de 240 nm, iar absorbtivitatea molară este 6 600. Se titrează 70 cm^3 din soluție de plumb $5 \cdot 10^{-5}$ m cu o soluție de complexon III 10^{-3} m. Să se calculeze absorbanța pentru următoarele volume de titrant adăugat: 0,00, 1,00; 2,00; 3,00; 3,50; 4,00; 5,00; Grosimea stratului de absorbție este de 2 cm.

R. 0,000; 0,186; 0,367; 0,542; 0,629; 0,629; 0,629.

5. Care este concentrația unei soluții, dacă intensitatea radiației transmise este 1/5 din intensitatea radiației incidente? Coeficientul molar de absorbție optică al substanței este 10 000, iar grosimea stratului absorbant 0,5 cm.

R. $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ $mol \cdot l^{-1}$.

5. CARACTERIZAREA MĂSURĂTORILOR ANALITICE ȘI EVALUAREA LOR

5.1. ERORI

Determinările analitice prezintă semnificație numai atunci cînd se cunoaște gradul de certitudine ce li se poate acorda, deoarece rezultatele obținute trebuie să ofere o imagine cît mai veridică asupra valorilor mărimilor determinate.

Problema esențială a unei determinări analitice constă în a alege din numărul de date obținute, valoarea cea mai bună posibilă, adică acea valoare care se apropie cît mai mult de valoarea adevărată. Pentru aceasta, este necesară evaluarea erorilor comise în timpul efectuării analizei.

5.1.1. Clasificarea erorilor

Termenul de eroare este utilizat aici ca diferența dintre valoarea măsurată și valoarea adevărată. Se consideră ca valoare adevărată, aceea care rezultă dintr-un grad de rafinare crescut, ca de exemplu, valorile date de biroul de standarde.

Erorile pot fi clasificate după cauzele care le produc în două categorii:

— *Erori sistematice* (determinate sau permanente) au cauze constante ce pot fi cunoscute și astfel pot fi descoperite, corectate sau eliminate. Acționează totdeauna în același sens, se repetă în toate măsurătorile și afectează exactitatea determinărilor. La rîndul lor, erorile sistematice pot fi: de metodă, datorită aparatelor și manipulării lor, datorită impurificărilor, datorită nerespectării tehnicii de lucru ș.a.

— *Erori întîmplătoare* (aleatorii sau de reproductibilitate) au cauze variabile, care nu se cunosc. La măsurări repetate ele se pot schimba atît ca mărime cît și ca semn și afectează precizia (fidelitatea) determinărilor. Apar datorită condițiilor specifice în care se execută măsurările

ca: variația factorilor mediului exterior, impurificări accidentale, imperfecțiunea aparatelor și metodelor ș.a.

Exactitate și precizie. Termenul de exactitate se referă la concordanța determinărilor cu valoarea adevărată, iar cel de precizie se referă la concordanța dintre rezultatele experimentale. Erorile sistematice determină exactitatea unei analize, iar erorile întîmplătoare determină precizia analizei. Rezultatele sînt cu atît mai exacte cu cît erorile sistematice sînt mai mici, iar precizia crește cu cît diferența dintre valorile determinate referitoare la un grup de măsurători este mai mică.

Un grad mare de precizie nu demonstrează întotdeauna exactitatea analizei. Valorile precise pot să nu fie exacte, dacă erorile care cauzează abateri de la valoarea adevărată pot să afecteze toate măsurătorile în egală măsură; iar erorile sistematice pot sau nu să afecteze precizia, aceasta depinde de faptul dacă ele rămîn sau nu aproape constante într-o serie de măsurători.

— *Erori absolute și erori relative.* După modul de exprimare erorile pot fi absolute și relative.

— *Eroarea absolută* a unei determinări, notată e_a, reprezintă diferența dintre rezultatul experimental X_i și valoarea reală A. Valoarea reală se poate înlocui prin cel mai sigur rezultat sau frecvent prin media determinărilor $\bar{X}$.

$$e_a = | X_i - A\ (\bar{X}) |. \qquad (1)$$

Eroarea relativă, e_r, este raportul dintre valoarea erorii absolute și valoarea reală a mărimii ce se măsoară sau media determinărilor. De obicei eroarea relativă se exprimă în procente și este dată de relația:

$$e_a\% = 100 \frac{e_a}{A(\bar{X})}. \qquad (2)$$

5.1.2. **Evaluarea matematică a erorilor**

Dacă exactitatea măsurării poate fi adesea garantată prin corectarea erorilor sistematice, precizia rămîne totuși limitată de erorile accidentale care afectează reproductibilitatea măsurării. Pentru prezentarea unui rezultat cît mai precis posibil sau cînd precizia fixată apriori corespunde unei erori mai mici decît cea rezultată în determinare, se aplică erorilor accidentale calculul statistic (care ascultă de legile de repartiție ale hazardului), ceea ce permite prezentarea rezultatului unei analize chimice într-o formă corespunzătoare și dă posibilitatea verificării determinărilor obținute.

Se vor descrie succint modurile de evaluare a preciziei determinărilor analitice cu ajutorul calculului statistic.

Se presupune că pentru a determina o mărime a cărei valoare adevărată este A, se efectuează măsurarea de n ori, ceea ce conduce la valorile experimentale desemnate prin:

$$X_1,\ X_2,\ X_3,\ \ldots,\ X_i\ \ldots,\ X_n.$$

Fiecare dintre aceste valori este afectată de o eroare:

$$e_{a_i} = |A - X_1|\ ;\ e_{a_2} = |A - X_2|\ ;\ \ldots\ e_{a_i} = |A - X_i|\ ;\ \ldots\ e_{a_n} = |A - X_n|.$$

În mod obişnuit nu se cunoaşte valoarea adevărată A şi de aceea în calcul se introduce:

$$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} X_i}{n}$$

$$e_{a_1} = |\overline{X} - X_1|\ ;\ e_{a_2} = |\overline{X} - X_2|\ ;\ \ldots\ e_{a_i} = |\overline{X} - X_i|\ ;\ \ldots\ e_{a_n} = |\overline{X} - X_n|.$$

Dacă s-ar putea efectua o infinitate de măsurători, valoarea medie ar coincide cu valoarea adevărată, iar valorile particulare X_i ar fi dispersate în jurul valorii adevărate (sau medii). Frecvenţa valorilor apropiate de valoarea adevărată (sau de medie) este mare şi descreşte de o parte şi de alta a lui $\overline{X}$, după o lege de *distribuţie normală* atunci cînd probabilitatea de obţinere a unei valori $A + e_a$ este aceeaşi ca şi pentru a obţine valoarea $A - e_a$.

Curba de distribuţie (variaţia frecvenţei în funcţie de valorile X (fig. 5.1) prezintă formă de clopot fiind simetrică în raport cu maximul ($X = A(\overline{X})$. Curba frecvenţei este o curbă *Gauss* pentru o populaţie infinită, fiind reprezentarea grafică a unei funcţii matematice de forma:

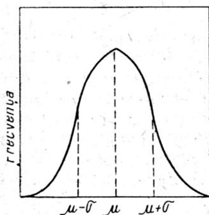


Fig. 5.1. Curbă de distribuţie normală.

$$f(X) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\, e^{-\frac{(X-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \qquad (3)$$

în care:

$f(X)$ este frecvenţa relativă a unei anumite valori X_i;

μ — media unei populaţii infinite, care în lipsa erorilor sistematice se poate considera egală cu A;

σ — deviaţia standard pentru o populaţie infinită;

$(X-\mu)$ — gradul pînă la care valoarea individuală X_i deviază de la medie;

π — constantă = 3,14;
e — baza logaritmilor naturali.

Factorul σ caracterizează dispersia măsurătorilor.

În cazul determinărilor reale ne mulțumim cu un număr limitat, n, de măsurători, ceea ce este insuficient pentru a cunoaște cu certitudine valorile lui μ și ale lui σ. Pentru o populație finită, atunci cînd valorile erorilor întîmplătoare sînt mici, independente unele de altele și dispuse de o parte și de alta a valorii medii cu aceeași probabilitate, se poate considera că frecvența măsurătorilor corespunde unei distribuții normale, reprezentarea grafică fiind tot o curbă gausiană.

Pentru cazurile reale, valoarea $\overline{X}$ este cea mai bună estimare a lui A și se pate deduce din informațiile de care dispunem, iar cea mai bună estimare a deviației standard (σ) va fi eroarea medie pătratică (s), definită prin:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} e_{a_i}^2}{(n-1)}}, \tag{4}$$

în care: $(n-1)$ este numărul gradelor de libertate, adică numărul măsurătorilor independente.

Pentru o rigurozitate mai scăzută se poate folosi deviația medie (eroarea medie):

$$d = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} e_{a_i}}{n} \tag{5}$$

(s^2 este denumită varianța sistemului).

Plecînd de la eroarea medie pătratică s, se poate să se definească intervalul în care orice măsurătoare nouă să se situeze cu oarecare probabilitate între limitele acestui interval caracterizînd, valoarea reală A prin deviația standard s_m (eroarea medie pătratică a mediilor)

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} e_{a_i}^2}{n(n-1)}}. \tag{6}$$

Această ultimă relație semnifică faptul că, atunci cînd se realizează o serie de valori $\overline{X}_j$ a „n" măsurători (fiecare efectuate în condiții identice), aceste medii vor fi dispersate în jurul valorii adevărate (sau a mediei acestor medii) cu o abatere standard s_m mai mică decît s.

Tabelul 5.1.

Valori t pentru cîteva grade de libertate și probabilitățile de 95% și 99%

$(n-1)$	t(95%)	t(99%)
1	12,70	63,60
2	4,30	9,93
3	3,18	5,84
4	2,78	4,60
5	2,57	4,03
6	2,45	3,71
7	2,37	3,50
8	2,31	3,36
10	2,23	3,17
20	2,09	2,85
∞	2,00	2,60

Probabilitatea P se definește ca raportul dintre numărul de cazuri favorabile și numărul de cazuri posibile.

Intervalul de certitudine (de siguranță) al mediei este dat, pentru o populație infinită de măsurători, de relația:

$\mu = \overline{X} \pm t\, s_m$, în care t (denumit coeficient Student) (7)

caracterizează limita de siguranță. În tabelul 5.1 sînt date cîteva valori ale lui t pentru diferite grade de libertate cînd probabilitățile sînt de 95% și de 99%.

Pentru un număr de măsurători mai mare ca 20, valorile lui t sînt aproximativ aceleași ca și pentru un număr infinit de măsurători.

Din expresia intervalului de certitudine se observă că acesta prezintă limitele de o parte și de alta a lui $\overline{X}$, între care se află μ (media populației infinite). Deoarece μ poate fi asimilat cu A se consideră că între limitele intervalului de certitudine se găsește valoarea reală.

Abaterea relativă $\frac{t s_m}{\overline{X}}$ caracterizează precizia determinării $\frac{t s_m}{\overline{X}} =$

$$= \frac{t}{\sqrt{n(n-1)}} \cdot \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} e_{a_i}^2}}{\overline{X}}. \tag{8}$$

Rezultatele se dau cu un număr de cifre corespunzător preciziei; incertitudinea o poartă ultima cifră.

Tendința centrală a unui grup de rezultate este acea valoare în jurul căreia rezultatele individuale tind să se strîngă. Ca tendință centrală a unui număr finit de date se poate lua media (medie aritmetică, medie geometrică, medie logaritmică, medie armonică ș.a.)

Pentru relații liniare, des întîlnite în analiză, se utilizează media aritmetică.

De asemenea, se utilizează ca tendința centrală mediana, moda și ordinul.

Mediana unui număr impar de rezultate este valoarea din mijloc cînd rezultatele sînt listate în ordine; iar pentru un număr par de rezultate, mediana este media celor două valori din mijlocul șirului.

Moda este valoarea care apare cel mai des.

Ordinul este diferența dintre valorile, cea mai mare și cea mai mică.

5.1.3. Aplicații

Rezultatele obținute sînt valabile numai dacă asupra a n măsurători efectuate, toate cauzele de erori posibile au acționat independent. Practic, această condiție este nerealizabilă. În cursul mai multor determinări identice, în condiții asemănătoare, aceeași cauză de eroare poate acționa în același mod și astfel o eroare repetată în același mod în toate determinările nu mai este o eroare accidentală, ci devine o eroare sistematică. În asemenea situații, valoarea medie a determinărilor nu mai este o estimare bună a valorii reale.

Aprecierea unei metode după rezultatele obținute pe probe cu un conținut cunoscut într-un anumit constituent. Presupunîndu-se că se analizează un material ce conține procentul p dintr-un constituent și făcîndu-se n determinări, se obțin următoarele rezultate: $p_1, p_2, ..., p_i, ... p_n$ procente, din care se calculează:

$$\bar{p} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} p_i}{n}. \tag{6}$$

O verificare imediată prin care se poate arăta că valoarea medie a fost calculată corect se face însumînd erorile determinărilor, sumă care trebuie să fie zero, adică $\sum_{i=1}^{i=n} e_{a_i} = 0$.

Se calculează apoi domeniul de certitudine pentru o anumită probabilitate. Se controlează dacă valoarea dată (p) este cuprinsă în domeniul de siguranță. Dacă valoarea p se găsește în interiorul domeniului, în determinările efectuate au existat numai erori accidentale, în caz contrar, s-au introdus în analiză erori sistematice sau erori accidentale foarte mari.

Controlul determinărilor pe probe de compoziție puțin diferită. Se poate estima în mod avantajos abaterea standard pe asamblu de rezultate. De exemplu, se iau 3 probe (1, 2, și 3) asupra cărora se efectuează un număr de măsurări (n_1, n_2, n_3), iar deviația standard se calculează astfel:

$$s = \sqrt[3]{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2 + (n_3 - 1)s_3^2}{n_1 + n_2 + n_3 - 3}}. \tag{10}$$

Pentru fiecare probă nouă, o singură măsurătoare (sau două pentru a evita erorile grosiere) va fi de ajuns pentru a obține rezultatul cu precizia determinărilor precedente (erorile accidentale rămînînd aceleași).

Rezultatele calculului statistic sînt folosite încă pentru rezolvarea unor probleme de genul următor: determinarea diferenței de conținut a unor probe, compararea a două aparate, a două metode de lucru, compararea datelor obținute de doi operatori ș.a.

Testul t sau compararea a două medii. Două serii de măsurători ce corespund la două probe furnizează două valori medii $\overline{X}_1$ (n_1 măsurători și $\overline{X}_2$ (n_2 măsurători) puțin diferite. Întrebarea care se pune este: dacă diferența dintre $\overline{X}_1$ și $\overline{X}_2$ se datorează erorilor accidentale sau unei diferențe reale între cele două probe?

Pentru rezolvarea acestei probleme se face aproximarea statistică denumită *ipoteză nulă* care constă în presupunerea că toate rezultatele aparțin aceleiași populații. În cazul verificării acestei ipoteze înseamnă că diferența celor două medii se datorește unor cauze aleatoare, iar în cazul neverificării ei, diferența dintre valorile mediilor se datorește unei diferențe în procentul componentului analizat în cele două probe.

În acest scop, se calculează abaterea standard s pentru ansamblu de rezultate, apoi valoarea lui t, după cum rumează:

$$s = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}} \tag{11}$$

$$t = \frac{|\overline{X}_1 - \overline{X}_2|}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}. \tag{12}$$

Se compară t calculat cu cel din tabel pentru $(n_1 + n_2 - 2)$ grade de libertate și o anumită probabilitate. Dacă valoarea lui t din tabel este mai mare decît valoarea t obținută prin calcul, ipoteza nulă este verificată, adică $\overline{X}_1$ și $\overline{X}_2$ sînt aceleași pentru acea probabilitate. Dacă valoarea t calculată este mai mare decît cea tabelată, ipoteza nulă nu este verificată și se încearcă o explicație. Așa cum a fost pusă problema, înseamnă că cele două probe sînt foarte probabil diferite.

Testul F. Compararea deviațiilor standard. Prin acest test se poate controla precizia măsurătorilor obținute prin două metode, două aparate sau doi operatori diferiți. Se presupun două serii de măsurători ale căror valori se compară. Se calculează pentru fiecare devierea standard s_1 și s_2 și apoi se efectuează raportul:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}. \tag{13}$$

Acest raport indică (comparînd cu tabelul), în funcție de numărul de măsurători efectuate (pentru fiecare serie) și de probabilitate dorită, dacă dispersia celor două metode, celor două aparate sau celor doi operatori este asemănătoare, sau dacă una din cele două serii de măsurători este mai precisă.

La calcularea factorului F se ia, prin convenție, la numărător termenul cel mai mare încît $F > 1$.

Valoarea factorului F calculată este comparată cu valoarea luată din tabel (tabelul 5.2), pentru numărul gradelor de libertate ale celor două

Tabelul 5.2.

Valori F pentru cîteva grade de libertate și probabilitate 95 %

		pentru valori s mai mari					
		3	4	5	6	10	20
pentru valori s mai mici	3	9,28	9,12	9,01	8,94	8,79	8,66
	4	6,59	6,39	6,26	6,16	5,96	5,80
	5	5,41	5,19	5,05	4,95	4,74	4,56
	6	4,76	4,53	4,39	4,28	4,06	3,87
	10	3,71	3,48	3,33	3,22	2,98	2,77
	20	3,10	2,87	2,71	2,60	2,35	2,12

serii de rezultate și pentru o anumită probabilitate. Dacă F calculat este mai mic decît cel din tabel, demonstrează că măsurătorile aparțin aceleiași populații, iar în caz contrar, precizia determinărilor este diferită pentru cele două serii de date.

Criterii pentru respingerea unor rezultate. În analiza chimică se întîlnește unoeri cîte un rezultat ce pare diferit de celelalte și trebuie să se hotărască dacă acest rezultat trebuie să fie exclus din considerațiile ce urmează. Pentru aceasta se cunosc o serie de reguli de respingere:

Regula 2,5 d. Se calculează media și eroarea medie d a celor mai bune rezultate. Se găsește deviația de la medie a rezultatului suspect. Dacă aceasta din urmă este mai mare sau egală cu 2,5 d, rezultatul suspect este îndepărtat, în caz contrar este reținut.

Testul Q se aplică în modul următor: Se calculează ordinul rezultatelor și apoi diferența dintre rezultatul suspect și cel mai apropiat ca valoare. Se împarte diferența obținută la ordin și se obține *coeficientul de rejecție Q*. Se consultă un tabel cu valori Q (tab. 5.3). Dacă valoarea calculată este mai mare decît valoarea din tabel, rezultatul poate fi înlăturat cu probabilitatea indicată de tabel. În caz contrar este reținut.

Pentru analize de serie se pot utiliza diagrame de control, cu ajutorul cărora se poate urmări performanța metodelor analitice, pentru același tip de probe efectuate, pe perioade de timp lungi.

Tabelul 5.3.

Valori Q pentru probabilitate 90 %

Număr măsurători	Q
3	0,90
4	0,76
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47
9	0,44
10	0,41

5.1.4. **Propagarea erorilor**

Pentru realizarea unei determinări se efectuează, în general, mai multe operații care, fiecare în parte, contribuie la eroarea finală. Precizia determinării nu poate fi deci inferioară celei aferente

fiecăreia dintre aceste operații. În vederea optimizării sistemului de determinare este interesant de a ști cum intervine fiecare dintre cauzele erorilor la precizia globală.

Pe de altă parte, pentru a deduce mărimea analitică ce interesează, din măsurători la aparate, se utilizează relații matematice și de aceea trebuie, de asemenea, să se determine modul cum se propagă în rezultatul final, erorile introduse de fieare termen al formulei de calcul.

Se dă o examinare succintă a acestei probleme din punct de vedere matematic. Se presupune că se determină mărimea G care este o funcție de variabilele independente x, y și z;

$$G = f(x, y, z). \tag{14}$$

Incertitudinea dG se obține făcînd diferențiala totală:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial x} dx + \frac{\partial G}{\partial y} dy + \frac{\partial G}{\partial z} dz. \tag{15}$$

Elementele diferențiale sînt convertibile în deviații standard, după definiția: $\sigma_G = \sqrt{\frac{\Sigma(dG)^2}{(n-1)}}$ (16)

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\Sigma(dx)^2}{(n-1)}}, \quad \sigma_y = \sqrt{\frac{\Sigma(dy)^2}{(n-1)}}, \quad \sigma_z = \sqrt{\frac{\Sigma(dz)^2}{(n-1)}}. \tag{17}$$

Dacă variabilele sînt total independente, se poate arăta că:

$$\sigma_G = \sqrt{\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)^2 \sigma_y^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)^2 \sigma_z^2}. \tag{18}$$

Exemple:

— Mărimea G este obținută prin diferența între două măsurători x și y (afectate de abaterile standard σ_x și respectiv σ_y):

$$G = y - x \quad \sigma_G = \sqrt{\sigma_y^2 + \sigma_x^2}. \tag{19}$$

Este cazul coulometriei la potențial constant, x reprezentînd proba oarbă.

— Mărimea G este obținută prin produsul a două măsurători:

$$G = xy; \quad \sigma_G = \sqrt{y^2\sigma_x^2 + x^2\sigma_y^2}. \tag{20}$$

Astfel, într-o determinare volumetrică se determină cantitatea Q dintr-o substanță prin măsurarea volumului v de soluție titrant cu titrul T:

$$Q = v \cdot T; \quad \sigma_Q = \sqrt{T^2\sigma_v^2 + v^2\sigma_T^2}. \tag{21}$$

Eroarea relativă corespunde la: $\frac{\sigma_Q}{Q} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_v^2}{v}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_T^2}{T}\right)^2}$ (22)

— Erorile datorate variațiilor compoziției unui precipitat, într-o dozare gravimetrică. Dacă se consideră precipitatul BC_n, iar A_B și A_C fiind masele atomice ale lui B și C, canti-

tatea de *B* din precipitat se calculează din masa precipitatului înmulțită cu factorul gravimetric:

$$f_g = \frac{A_B}{A_B + nA_C}. \tag{23}$$

Neglijînd erorile introduse la determinarea maselor atomice, dar luînd în considerare eroarea introdusă asupra coeficientului *n*, se obține:

$$\sigma_{f_g} = \frac{A_B \cdot A_C}{(A_B + nA_C)^2}\sigma_n \tag{24}$$

de unde:

$$\frac{\sigma_{f_g}}{f_g} = (1 - f_g)\frac{\sigma_n}{n}, \tag{25}$$

— Într-o determinare spectrofotometrică cu un spectrofotometru cu deviație electrică (curent de intensitate I_0 pentru martor și *I* pentru proba analizată), se deduce concentrația *C* din valoarea transmitanței, *T*:

$$T = \frac{I}{I_0};\ C = \frac{-\log T}{\varepsilon l}. \tag{26}$$

Neglijînd erorile introduse la determinarea lui ε, se obține:

$$\sigma_C = \frac{1}{\varepsilon l}\cdot\frac{\sigma_T}{T}$$ **, iar pe de altă parte:**

$$\frac{\sigma_T}{T} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\sigma I_0}{I_0}\right)^2}. \tag{27}$$

a. Probleme și aplicații rezolvate

1. Să se răspundă la următoarele chestiuni:
a) Cîte părți pe 500 reprezintă o eroare de 0,20%?
b) Cîte părți pe 1 000 reprezintă o eroare de 0,05%?
c) Cîte părți pe 200 reprezintă o eroare de 0,40%?

Rezolvare:

a) $\frac{0{,}20 \cdot 500}{100} = 1$; b) $\frac{0{,}05 \cdot 1\,000}{100} = 0{,}50$; c) $\frac{0{,}40 \cdot 200}{100} = 0{,}80$.

2. Cum trebuie să fie exprimat numărul 80 încît să se indice că incertitudinea nu este mai mare de: a) 0,20%; b) 0,50%; c) 1,00%; d) 5,00%?

Rezolvare:

a) $\frac{0{,}20 \cdot 80}{100} = 0{,}16 \longrightarrow 80{,}00$; b) $\frac{80 \cdot 0{,}50}{100} = 0{,}4 \longrightarrow 80{,}0$

c) $\frac{1 \cdot 80}{100} = 0{,}8 \longrightarrow 80{,}0$; d) $\frac{5 \cdot 80}{100} = 4 \longrightarrow 80$.

3. Dacă într-o titrare se utilizează 5 cm^3 dintr-un reactiv , cu ce precizie trebuie să se facă citirea la biuretă încît incertitudinea să fie 1%.

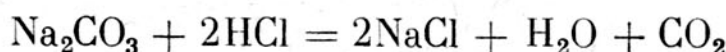
Rezolvare:

$$e_{a_2} = \frac{1 \cdot 5}{1\,000} = 5 \cdot 10^{-3}\ cm^3 \text{ (pentru două citiri la biuretă)}$$

$$e_{a_1} = \frac{e_{a_2}}{2} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{2} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ cm^3 \text{ (pentru o singură citire).}$$

4. Se analizează o probă de sodă calcinată de 0,2680 g ce conține 25,00% carbonat de sodiu. Pentru titrarea în prezență de metiloranj s-au consumat 12,50 cm^3 dintr-o soluție de acid clorhidric 10^{-1} n. Să se calculeze eroarea absolută și eroarea relativă procentuală: Se dă: $M_{Na_2CO_3} = 106$.

Rezolvare:



$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2$$

$$\frac{0{,}2680 \cdot 25}{100} = 0{,}0670\ Na_2CO_3; \quad \frac{0{,}0670 \cdot 1\,000}{53 \cdot 10^{-1}} = 12{,}64\ cm^3\ HCl\ 0{,}1\ n$$

$$e_a = 12{,}64 - 12{,}50 = 0{,}14\ cm^3; \quad e_r = 100\,\frac{0{,}14}{12{,}64} = 1{,}11\%.$$

5. Să se exprime rezultatele calculelor următoare, utilizînd numărul corect de zecimale. Pentru înmulțiri și împărțiri se va considera o incertitudine de o unitate la ultima cifră a fiecărui număr.

a) $214{,}86 + 3{,}5 + 0{,}927$; b) $127{,}04 + 3{,}565 - 80{,}0073$

c) $\frac{5{,}24 \cdot 6{,}3 \cdot 124{,}7}{0{,}0954}$; d) $\frac{5{,}32 \cdot 10^{-2} \cdot 7{,}08}{0{,}02507 \cdot 0{,}00394}$.

Rezolvare:

La adunare și scădere se rețin un număr de zecimale egal cu numărul de zecimale cel mai mic:

a) $214{,}9 + 3{,}5 + 0{,}9 = 219{,}3$; b) $127{,}04 + 3{,}57 - 80{,}01 = 50{,}60$

La înmulțire și împărțire se rețin, atît la fiecare factor cît și la rezultat, un număr de cifre semnificative care să indice o incertitudine relativă ce nu trebuie să fie mai mare decît a factorului cu cea mai mare incertitudine relativă:

c) $\frac{100}{524} = 0{,}19\%$; $\frac{100}{63} = 1{,}59\%$; $\frac{100}{1247} = 0{,}08\%$; $\frac{100}{954} = 0{,}10\%$;

$$\frac{5{,}24 \cdot 6{,}3 \cdot 125}{0{,}095} = 43437;$$

d) $\frac{100}{532} = 0{,}19\%$; $\frac{100}{708} = 0{,}14\%$; $\frac{100}{2\,507} = 0{,}04\%$;

$\frac{100}{394} = 0{,}25\%$; $\frac{5{,}32 \cdot 10^{-2} \cdot 7{,}08}{0{,}0250 \cdot 0{,}00394} = 382\,392$.

6. O probă conține ionul A^{2-} într-un procent de 15%. Acest ion se determină prin precipitarea compusului B_2A. Masa atomică a lui B^+ este egală cu de două ori masa atomică a lui A^{2-}. Precizia la determinarea masei precipitatului nu depășește 0,20%, utilizînd o balanță cu sensibilitate de 10 div./mg. Care a fost mărimea probei?

Rezolvare:

Se notează: e_{r_c} = eroarea relativă la cîntărire; e_{r_t} = eroarea relativă totală $e_{r_c} = 0{,}20\%$; $e_{r_t} = 3 \cdot e_{r_c} = 0{,}60\%$; $e_a = 10^{-4}$ g; $100 \frac{10^{-4}}{x} =$ $= 0{,}60\%$; $x = \frac{10^{-2}}{0{,}60} = 0{,}0167$ g; $2 \cdot 2 + 1 = 5$ părți (A_2B); $\frac{0{,}0167}{5} =$ $= 0{,}0033$ g (A^{2-}); $\frac{0{,}0033 \cdot 100}{15} = 0{,}0220$ g (masa probei).

7. La determinarea factorului de corecție al unei soluții de acid clorhidric aproximativ 10^{-1} n s-au opținut următoarele valori: $F_1 = 0{,}9849$; $F_2 = 0{,}9851$; $F_3 = 0{,}9856$; $F_4 = 0{,}9862$; $F_5 = 0{,}9895$. a) Care dintre aceste valori se iau în considerare la calcularea factorului de corecție mediu ($P = 90\%$)? b) Să se calculeze eroarea medie pătratică a mediilor și să se prezinte limita de certitudine pentru probabilitate de 95%.

Rezolvare:

a) Valoarea F_5 se omite din calcul deoarece:

$Q = \frac{0{,}9895 - 0{,}9862}{0{,}9895 - 0{,}9849} = 0{,}717$; Pentru probabilitate 90% și 5 măsurători, Q tabelat are valoarea 0,640

$0{,}717 > 0{,}640$

b) $F_m = \frac{0{,}9849 + 0{,}9851 + 0{,}9856 + 0{,}9862}{4} = 0{,}9855$

$$s_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} e_{a_i}^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{36 \cdot 10^{-8} + 16 \cdot 10^{-8} + 10^{-8} + 49 \cdot 10^{-8}}{12}} = 3 \cdot 10^{-4}.$$

Pentru $P = 95\%$ și $(n - 1) = 3$, valoarea lui t este 3,18

$0{,}9855 - 3{,}18 \cdot 3 \cdot 10^{-4} < F_{real} < 0{,}9855 + 3{,}18 \cdot 3 \cdot 10^{-4}$.

8. Pentru aflarea titrului unei soluții de hidroxid de sodiu s-au făcut trei determinări. Volumele de acid clorhidric aproximativ 10^{-1} n, cu factorul de corecție egal ci 1,0568, folosite pentru titrarea a 10 cm^3 din soluția de hidroxid sînt: $V_1 = 9{,}98$; $V_2 = 10{,}02$; $V_3 = 10{,}00$. Să se calculeze: T_{NaOH} și $T_{HCl/NaOH}$.

Rezolvare:

$$v_m = \frac{9{,}98 + 10{,}02 + 10{,}00}{3} = 10{,}00 \text{ cm}^3$$

$$v_t = v_r \cdot F = 10 \cdot 1{,}0568 = 10{,}57 \text{ cm}^3; \quad v_{HCl}n_{HCl} = v_{NaOH}n_{NaOH};$$

$$n_{NaOH} = \frac{10{,}57 \cdot 10^{-1}}{10} = 10{,}57 \cdot 10^{-2}; \quad T_{NaOH} = \frac{10{,}57 \cdot 10^{-2} \cdot 40}{1\,000} =$$

$$= 0{,}0042 \text{ g/cm}^3 \quad T_{HCl/NaOH} = \frac{4{,}2 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{10{,}57} =$$

$$= 0{,}0040 \text{ g NaOH/1cm}^3 \text{ HCl}.$$

9. Să se calculeze eroarea medie, eroarea medie pătratică și **eroarea** medie pătratică a mediilor pentru următoarele valori ale **determinărilor:** 0,0375 g; 0,0377 g; 0,0382 g; 0,0386 g și 0,0390 g. Să se prezinte **limita** de certitudine pentru $P = 99\%$.

Rezolvare:

$$\overline{X} = \frac{0{,}0375 + 0{,}0377 + 0{,}0382 + 0{,}0386 + 0{,}0390}{5} = 0{,}0382 \text{ g}$$

$$d = \frac{7 \cdot 10^{-4} + 5 \cdot 10^{-4} + 0 + 4 \cdot 10^{-4} + 8 \cdot 10^{-4}}{5} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

$$s = \sqrt{\frac{49 \cdot 10^{-8} + 25 \cdot 10^{-8} + 16 \cdot 10^{-8} + 64 \cdot 10^{-8}}{4}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

$$s_m = \sqrt{\frac{49 \cdot 10^{-8} + 25 \cdot 10^{-8} + 16 \cdot 10^{-8} + 64 \cdot 10^{-8}}{20}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

Pentru $P = 99\%$ și $(n - 1) = 4 \longrightarrow t = 4{,}60$

$0{,}0368 \text{ g} < A < 0{,}0396 \text{ g}.$

10. Se prezintă două serii de rezultate ce se referă la conținutul de titan dintr-un aliaj (obținute în două laboratoare diferite).

Laborator 1: 2,14%; 2,22%; 2,29%; 2,34; 2,38%; 2,43%;

Laborator 2: 2,05%; 2,08%; 2,13%; 2,15%; 2,19%; 2,20%; 2,22%.

a) Să se calculeze pentru fiecare serie de rezultate: media, mediana, ordinul, deviația medie, deviația medie relativă și deviația standard.

b) Aplicîndu-se testul F să se arate dacă cele două serii de rezultate sînt diferite? c) Dacă se presupune că biroul de standarde dă pentru procentul de titan din aliaj valoarea 2,18%, să se calculeze erorile absolute și relative pentru rezultatele prezentate de cele două laboratoare.

Rezolvare:

a) $$\overline{X}_1 = \frac{2,14 + 2,22 + 2,29 + 2,34 + 2,38 + 2,43}{6} = 2,30\%$$

$$\overline{X}_2 = \frac{2,05 + 2,08 + 2,13 + 2,15 + 2,19 + 2,20 + 2,22}{7} = 2,15\%.$$

Mediana$_1$ = 2,32%; Mediana$_2$ = 2,15%; Ordinul$_1$ = 0,29%; Ordinul$_2$ = = 0,17%

$$d_1 = \frac{16 \cdot 10^{-2} + 8 \cdot 10^{-2} + 1 \cdot 10^{-2} + 4 \cdot 10^{-2} + 8 \cdot 10^{-2} + 13 \cdot 10^{-2}}{6} = 8 \cdot 10^{-2}$$

$$d_2 = \frac{10 \cdot 10^{-2} + 7 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-2} + 0 + 4 \cdot 10^{-2} + 5 \cdot 10^{-2} + 7 \cdot 10^{-2}}{7} = 5 \cdot 10^{-2}$$

$$d_{r_1} = \frac{8 \cdot 10^{-2}}{2,30} = 0,0348 \Rightarrow 3,48\%$$

$$d_{r_1} = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{2,15} = 0,0233\%$$

$$s_1 = \sqrt{\frac{256 \cdot 10^{-4} + 64 \cdot 10^{-4} + 10^{-4} + 16 \cdot 10^{-4} + 64 \cdot 10^{-4} + 169 \cdot 10^{-4}}{5}} = $$
$$= 11 \cdot 10^{-2}$$

$$s_2 = \sqrt{\frac{100 \cdot 10^{-4} + 49 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-4} + 16 \cdot 10^{-4} + 25 \cdot 10^{-4} + 49 \cdot 10^{-4}}{6}} =$$
$$= 6 \cdot 10^{-2}$$

b) $F_c = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{121}{36} = 3,36$; $F_t = 4,39$; $F_c < F_t$, cele două serii de rezultate aparțin aceleiași populații, deci nu sînt diferite.

c) $e_{a_1} = 2,30 - 2,18 = 12 \cdot 10^{-2}$; $e_{r_1} = 100 \frac{12 \cdot 10^{-2}}{2,18} = 5,50\%$

$e_{a_2} = 2,18 - 2,15 = 3 \cdot 10^{-2}$; $e_{r_2} = 100 \frac{3 \cdot 10^{-2}}{2,18} = 1,38\%$.

11. Utilizînd două metode de analiză se dau două serii de rezultate privind procentajul unui constituent dintr-un material:

Metoda$_1$: $\overline{X}_1 = 44,00\%$; $s_1 = 0,05$; $n_1 = 7$

Metoda$_2$: $X_2 = 43,91\%$; $s_2 = 0,08$; $n_2 = 5$.

Prin aplicarea testului t să se arate dacă cele două medii diferă semnificativ pentru: a) $P = 95\%$; b) $P = 99\%$?

Rezolvare:

$$s = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1 - 1) + s_2^2(n_1 - 1)}{(n_1 + n_2 - 2)}} = \sqrt{\frac{25 \cdot 10^{-4} \cdot 5 + 64 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{10}} = 6 \cdot 10^{-2}$$

$$t_c = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{s} \cdot \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{0,09}{6 \cdot 10^{-2}} \cdot \sqrt{\frac{35}{12}} = 2,56.$$

a) Pentru $P = 95\%$; $t_t = 2,23$; $2,56 > 2,23$ (rezultate diferite)
b) Pentru $P = 99\%$; $t_t = 3,17$; $2,56 < 3,17$ (rezultatele nu diferă semnificativ).

12. Pentru determinarea calciului dintr-un minereu s-au obținut următoarele procente: 28,44%; 28,36%; 28,50%; 28,34%. Se presupune că s-a făcut încă o determinare și aceasta are o valoare mai mare decît cele patru rezultate. Care trebuie să fie valoarea minimă a ultimului rezultat încît să fie justificată omiterea lui după testul Q, pentru $P = 90\%$

Rezolvare:

Se notează: x = valoarea rezultatului; $Q_t = 0,64$.
Pentru ca să se omită rezultatul x, se cere: $Q_c > 0,64$

$$0,64 = \frac{x - 28,50}{x - 28,34}; \quad 0,64\, x - 0,64 \cdot 28,34 = x - 28,50$$

$$x \geqslant \frac{28,50 - 18,14}{0,36} = 28,78\%.$$

13. La determinarea normalității unei soluții de hidroxid de sodiu s-au obținut următoarele valori: $1,05 \cdot 10^{-2}$; $1,06 \cdot 10^{-2}$; $1,16 \cdot 10^{-2}$; $1,04 \cdot 10^{-2}$. a) Folosind testul Q, pentru $P = 90\%$, să se arate dacă rezultatul al treilea trebuie înlăturat? S-a mai făcut o determinare și s-a obținut valoarea $1,08 \cdot 10^{-2}$ b) Să se arate dacă în aceste condiții mai este necesară îndepărtarea rezultatului al treilea.

Rezolvare:

a) $Q_t = 0,76$; $Q_c = \frac{(1,16 - 1,06)10^{-2}}{(1,16 - 1,04)10^{-2}} = 0,83$; $0,83 > 0,76$ (rezultatul al treilea se omite din calcul.

b) $Q_c = \frac{(1,16 - 1,08)10^{-2}}{(1,16 - 1,04)10^{-2}} = 0,67$; $0,67 < 0,76$ (rezultatul al treilea se reține în calcul).

14. Se ia o probă de 0,8000 g ce conține anionul Cl^-. Se determină clorul prin precipitare cu azotat de argint, obținîndu-se 0,4800 g de clo-

rură de argint. a) Să se calculeze procentul de clor din probă. b) Care este eroarea în părți la mie, dacă din greșeală se consideră masa atomică a clorului 35,657 în loc de 35,457? Se dau: $A_{Cl} = 35,457$; $A_{Ag} = 107,86$.

Rezolvare:

a) $\frac{0,4800 \cdot 35,457}{143,317} = 0,1188 \text{ g Cl}^-; \quad \frac{0,1188 \cdot 100}{0,8000} = 14,84\% \text{ Cl}^-$

b) $\frac{0,4800 \cdot 35,657}{143,517} = 0,1193 \text{ g Cl}^-; \quad \frac{0,1193 \cdot 1\,000}{0,8000} = 149,12‰ \text{ Cl}^-$

$\frac{0,1188 \cdot 1\,000}{0,8000} = 148,50‰ \text{ Cl}^-; \quad e = 149,12 - 148,50 = 0,62‰.$

15. Analizîndu-se ferul dintr-o soluție prin două metode diferite s-au obținut următoarele cantitățiți de fer, corespunzătoare la 50 cm³ soluție:

Metoda **1**: 0,0464 g; 0,0469 g; 0,0470 g; 0,0472 g; 0,0475 g.

Metoda **2**: 0,0455 g; 0,0457 g; 0,0462 g; 0,0465 g; 0,0461 g.

a) Să se calculeze erorile medii pătratice a mediilor și să se prezinte limitele de siguranță pentru fiecare metodă ,$P = 95\%$.

b) Utilizînd testul t să se arate dacă rezultatele obținute aparțin aeceleiași populații; pentru $P = 95\%$.

c) Care dinte cele două metode prezintă o precizie mai mare?

Rezolvare:

a) $\overline{X}_1 = \frac{0,0464 + 0,0469 + 0,0470 + 0,0472 + 0,0475}{5} = 0,0470 \text{ g}.$

$\overline{X}_2 = \frac{0,0455 + 0,0457 + 0,0461 + 0,0462 + 0,0465}{5} = 0,0460 \text{ g}$

$s_{m_1} = \sqrt{\frac{36 \cdot 10^{-8} + 10^{-8} + 0 + 4 \cdot 10^{-8} + 25 \cdot 10^{-8}}{20}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ g}; \; t_1 = 2,80$

$s_{m_2} = \sqrt{\frac{25 \cdot 10^{-8} + 9 \cdot 10^{-8} + 10^{-8} + 4 \cdot 10^{-8} + 25 \cdot 10^{-8}}{20}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ g};$

$t_2 = 2,80$

$0,0464 \text{ g} < A_1 < 0,0476 \text{ g}; \quad 0,0454 \text{ g} < A_2 < 0,0466 \text{ g}$

b) $s_1 = \sqrt{\frac{66 \cdot 10^{-8}}{4}} = 4 \cdot 10^{-4}; \quad s_2 = \sqrt{\frac{64 \cdot 10^{-8}}{4}} = 4 \cdot 10^{-4}$

$s = \sqrt{\frac{16 \cdot 10^{-8} \cdot 4 + 16 \cdot 10^{-8} \cdot 4}{8}} = 4 \cdot 10^{-4}$

$t_c = \frac{0,0470 - 0,0460}{4 \cdot 10^{-4}} \cdot \sqrt{\frac{25}{10}} = 3,95; \; t_t = 2,31.$

$3{,}95 > 2{,}31$ (cele două seturi de rezultate nu aparțin aceleiași populații).

c) Precizia celor două metode este aceiași.

16. Se dau trei rezultate: $x = 25{,}00$; $y = 14{,}00$ și $z = 30{,}00$, cu derivațiile standard: $3 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-2}$ și $4 \cdot 10^{-2}$. Să se calculeze eroarea maximă introdusă într-un rezultat derivat ce include:

a) adunarea celor trei rezultate;

b) multiplicarea lor și c) raportul $\frac{xy}{z}$.

Rezolvare:

a) $G = x + y + z$; $\sigma_G = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2} =$

$\sqrt{9 \cdot 10^{-4} + 25 \cdot 10^{-4} + 16 \cdot 10^{-4}} = 7 \cdot 10^{-2}$.

b) $G = xyz$; $\sigma_G = \sqrt{(yz)^2\ \sigma_x^2 + (xz)^2\ \sigma_y^2 + (xy)^2\ \sigma_z^2}$

$\sigma_G = \sqrt{(14 \cdot 30)^2 \cdot 9 \cdot 10^{-4} + (25 \cdot 30)^2 \cdot 25 \cdot 10^{-4} + (25 \cdot 14)^2 \cdot 16 \cdot 10^{-4}} =$

$= 41{,}96$

c) $G = \frac{xy}{z}$; $\sigma_G = \sqrt{\left(\frac{y}{z}\right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{x}{z}\right)^2 \sigma_y^2 + \frac{x^2 y^2}{z^4} \sigma_z^2}$

$\sigma_G = \sqrt{\left(\frac{14}{30}\right)^2 \cdot 9 \cdot 10^{-4} + \left(\frac{25}{30}\right)^2 \cdot 25 \cdot 10^{-4} + \frac{25^2 \cdot 14^2}{30^4} \cdot 16 \cdot 10^{-4}} =$

$= 4{,}67 \cdot 10^{-2}$

17. La dozarea plumbului s-au obținut 0,0500 g iodură de plumb. Dacă se cunoaște că la determinarea indicelui 2 din formula iodurii de plumb s-a făcut o eroare de 1,00% să se arate care este eroarea introdusă la calcularea cantității de plumb? Se dau:

$A_{Pb} = 207$; $A_I = 127$.

Rezolvare:

$0{,}0500 \cdot f_g = \text{g } Pb^{2+}$; $f_g = \frac{A_{Pb}}{A_{Pb} + nA_I}$; $\sigma_{f_g} = \frac{A_{Pb} \cdot A_I}{(A_{Pb} + nA_I)^2} \sigma_n$;

$\sigma_n = 2 \cdot 10^{-2}$.

$$0{,}0500\frac{207}{461} = 0{,}0225 \text{ g Pb}^{2+}; \quad f_g = \frac{207}{207 + (2 \pm 2{,}5 \cdot 10^{-3})127} =$$

$$= 0{,}4490 \pm 3 \cdot 10^{-4}$$

$$0{,}0500 \cdot 0{,}4487 = 0{,}0224 \text{ g Pb}^{2+}; \quad 0{,}0500 \cdot 0{,}4493 = 0{,}0226 \text{ g Pb}^{2+}$$

$$e_a = \pm 10^{-4}; \quad e_r = \frac{10^{-4}}{0{,}0225} = 4{,}4 \cdot 10^{-3}.$$

18. Să se calculeze abaterea standard și eroarea relativă introdusă la dozarea hidroxidului de sodiu prin titrare cu 10 cm³ dintr-o soluție de acid clorhidric cu $T = 0{,}0036$ g/cm³, știind că volumul a fost măsurat cu precizie de 0,01 cm³, iar titrul a fost determinat cu o eroare de $2 \cdot 10^{-4}$ g/cm³.

Rezolvare:

$$Q = vT; \quad \sigma_Q = \sqrt{T^2\sigma_v^2 + v^2\sigma_T^2} = \sqrt{(3{,}6)^2 \cdot 10^{-10} + 4 \cdot 10^{-6}} = 2 \cdot 10^{-3}.$$

Eroarea relativă corespunde la:

$$\frac{\sigma_Q}{Q} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_v}{v}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_T}{T}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{10^{-2}}{10}\right)^2 + \left(\frac{2 \cdot 10^{-4}}{3{,}6 \cdot 10^{-3}}\right)^2} = 5{,}56 \cdot 10^{-2}.$$

19. Se prezintă două seturi de valori obținute la măsurarea volumului:

Setul 1: $\bar{X}_1 = 23{,}85$ cm³; $s_1 = 7 \cdot 10^{-2}$; $n_1 = 4$
Setul 2: $\bar{X}_2 = 23{,}60$ cm³; $s_2 = 5 \cdot 10^{-2}$; $n_2 = 6$.

a) Să se aplice raportul varianței (testul F) pentru a se arăta dacă s_1 și s_2 sînt semnificativ diferite, pentru $P = 90\%$;

b) Să se aplice testul t pentru a se arăta că cele două medii sînt semnificativ diferite pentru $P = 95\%$;

c) Se presupune că setul de valori 2 este furnizat de biroul de standarde. Se întreabă dacă valorile setului 1 corespund preciziei cerute, pentru $P = 95\%$?

Rezolvare:

$$F_c = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{49}{25} = 1{,}96; \quad F_t = 5{,}41; \quad 1{,}96 < 5{,}41$$ (deviațiile standard nu sînt semnificativ diferite);

b) $$s = \sqrt{\frac{49 \cdot 10^{-4} \cdot 3 + 25 \cdot 10^{-4} \cdot 5}{8}} = 5{,}8 \cdot 10^{-2}$$

$$t_c = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{s} \cdot \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{0{,}25}{6 \cdot 10^{-2}} \cdot 1{,}5\,5 = 6{,}46; \quad t_t = 2{,}31$$

6,46 > 2,31 (diferența dintre cele două medii este apreciabilă).

c) Se calculează t din media unei populații infinite μ (medie dată de biroul de standarde)

$$\mu = \overline{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}; \quad 23{,}60 = 23{,}85 \pm \frac{t \cdot 0{,}07}{\sqrt{4}}; \quad t_c = \frac{0{,}25 \cdot 2}{0{,}07} = 7{,}14;$$

$t_t = 3{,}20$; $7{,}14 > 3{,}20$ (media obținută pentru setul de valori 1 este diferită de cea furnizată de biroul de standard).

b. Probleme și aplicații propuse

1. Care trebuie să fie precizia la cîntărirea unei cantități de un miligram, încît incertitudinea să fie de 2‰?

R. $2 \cdot 10^{-3}$.

2. De cîte ori este mai demnă de încredere media unui set de nouă rezultate decît fiecare rezultat? Dar media a patru rezultate?

R. de 3 ori; de 2 ori.

3. O probă de 0,3269 g zinc s-a dizolvat și s-a adus la balon cotat de 1 000 cm^3.

a) Care este precizia la măsurarea volumului încît să corespundă preciziei la cîntărire cu o macrobalanță cu sensibilitate de 0,2 mg/diviziune? b) Să se calculeze titrul soluției cu o precizie suficientă.

R. a) 0,61 cm^3; b) $3 \cdot 10^{-4}$ g/cm^3.

4. La determinarea repetată a normalității unei soluții de acid clorhidric s-au obținut următoarele valori: $n_1 = 0{,}2133$; $n_2 = 0{,}2134$; $n_3 = 0{,}2122$ și $n_4 = 0{,}2131$. a) Să se calculeze valoarea medie a normalității; b) Care sînt erorile în valoare absolută și relativă?

R. a) 0,2130; b) $3 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-4}$; $8 \cdot 10^{-4}$; 10^{-4}; 0,14%; 0,19%; 0,38>%; 0,05%.

5. Pentru determinarea conținutului procentual în magneziu dintr-un aliaj s-au obținut următoarele valori: 2,56%; 2,70%; 2,49%; 2,63%; 2,51%. Făcînd media acestor rezultate s-a obținut valoarea 2,578%.
a) Să se răspundă dacă este scris corect rezultatul. b) Cum trebuie scris procentul mediu?

R. a) Nu este scris corect; b) 2,58%.

6. Pentru determinarea cantității unui constituent se obțin următoarele rezultate: 0,2081 g; 0,2090 g; 0,2087 g; 0,2103 g; 0,2083 g. a) Să se arate dacă rezultatul al patrulea se poate reține în calcul, folosind testul Q pentru probabilitate 90%. b) Care este cantitatea de constituent considerată în analiză? c) Să se prezinte limita de certitudine pentru probabilitate 90% ($t = 2{,}10$).

R. a) Se reține; b) 0,2089 g; c) 0,2081 g < A < 0,2097 g.

6. PROGRAME FORTRAN PENTRU REZOLVAREA PROBLEMELOR DE CHIMIE ANALITICĂ

6.1. PRELUCRAREA AUTOMATĂ A DATELOR

Posibilitățile create prin utilizarea tehnicii de calcul de a rezolva rapid unele programe ce se pot înregistra pe suporți auxiliari (bandă mganetică, disc ș.a.) sau transmite prin dispozitive de tip display, cu avantajele respective (rapiditate, repetitivitate, eliminarea erorilor de calcul şi de interpretare, simularea proceselor în vederea alegerii deciziilor optime ș.a.) impun abordarea într-o manieră specifică a problemelor de chimie analitică.

Prin introducerea tehnicii de calcul, întreprinderile vor ridica implicit calitatea produselor (în funcție de oportunitatea și calitatea comenzilor tehnologice), vor putea elimina anumite etape de laborator din procesul de analiză (prin prelucrarea datelor inițiale pe calculator), vor crea o bază pentru efectuarea automatizărilor (prin algoritmizarea și standardizarea sistemică a proceselor tehnologice) și vor putea folosi eficient personalul (se reduce substanțial personalul de laborator) putîndu-se, de asemenea, să se utilizeze mai mult cadrele cu pregătire medie.

Prezentul capitol își propune să prezinte unele modalități de abordare a problemelor de chimie analitică, în vederea rezolvării lor cu ajutorul calculatorului.

În procesul rezolvării problemelor pe calculator, după formularea problemei, se disting trei faze: algoritmul, organigrama și codificarea.

6.1.1. Algoritmul de calcu

Algoritmul reprezintă o mulțime de reguli de calcul sau de activități pe care trebuie să le desfășoare calculatorul, utilizate într-o anumită ordine, cu ajutorul cărora se poate rezolva o problemă printr-un număr

finit de operații. Orice algoritm trebuie să îndeplinească următoarele proprietăți:

— de universalitate (aplicabil unei categorii de probleme sau să fie utilizabil pentru oricare valori ale datelor de intrare);

— de finitudine (să se termine după efectuarea unui număr finit de pași);

— de claritate (să se exploreze toată mulțimea situațiilor posibile).

6.1.2. **Organigramă**

Reprezentarea grafică clară a algoritmului unei probleme constituie *organigrama* problemei respective. Pentru alcătuirea acestor scheme grafice se utilizează sisteme simbolice geometrice (figuri și săgeți) denumite blocuri operatoare. Fiecare operator reprezintă o activitate pe care calculatorul o va efectua ca rezultat al unei instrucțiuni. Realizînd organigrama în acest mod, codificarea programului este substanțial ușurată. În figura 6.1. sînt reprezentați operatorii în forma în care vor fi utilizați la rezolvarea problemelor.

O organigramă se poate realiza cu un grad mai mare sau mai redus de detaliere, în funcție de complexitatea problemei și de experiența utilizatorului.

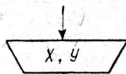
6.1.3. **Codificare**

Faza *codificării* în procesul programării constă în transcrierea algoritmului, pe baza organigramei, într-un limbaj accesibil calculatorului, în cazul acestui capitol limbajul FORTRAN.

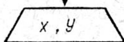
După încheierea acestei a treia faze, urmează verificarea programului și utilizarea rezultatelor obținute în urma procesului de prelucrare pe calculator a informației. Se încheie astfel ciclul prin interpretarea în limbajul specific domeniului a rezultatelor problemei puse.

6.2. STRUCTURA PROGRAMELOR

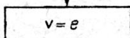
Se arată că limbajul de programare utilizat în acest capitol este FORTRAN IV, variantă extinsă a limbajului FORTRAN II, apărut în 1958 ce este înglobat, din punct de vedere al specificațiilor, în FORTRAN V.



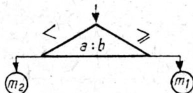
Bloc operator de introducere (se introduc în memorie valorile variabilelor x și y)



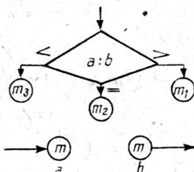
Bloc operator de extragere (se extrag din memorie valorile variabilelor x și y)



Bloc operator de atribuire (se atribuie valoarea expresiei „e" variabilei „v"

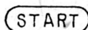


Bloc operator de salt condiționat (decizie) cu două ieșiri: > și ≤ ; = și ≠ ; < și ≥

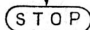


Bloc operator de salt condiționat (decizie) cu trei ieșiri

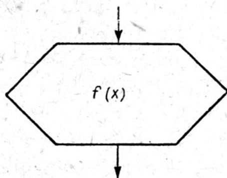
a. Bloc operator de salt necondiționat
b. Bloc operator de marcaj.



Bloc operator de pornire



Bloc operator de oprire



Bloc operator de procedură.

Fig. 6.1. Operatori.

Se consideră cunoscute regulile sintactice de scriere a programelor în acest limbaj orientat spre problme tehnico-ştiinţifice.

Deoarece programele au fost rulate pe un calculator Felix C-256, la rularea pe alte tipuri de calculatoare se impune efectuarea unor modificări, cum ar fi numărul de referinţă al perifericelor, cititorul de cartele şi imprimantă (105 şi 108 pentru calculatorul Felix C-256 şi respectiv 1 şi 3 pentru calculatoarele IBM). Pentru executarea unui program pe calculatorul Felix C-256 se folosesc instrucţiunile de comandă din partea stîngă, iar pentru calculatorul IBM 360 (de exemplu) se folosesc cele din dreapta.

● J O B nume	//J O B nume
● COMPILE FORTRAN	//OPTION LINK
	//EXEC FORTRAN.

(Instrucţiunile programului şi ale subprogramelor corespunzătoare)

● LINK	/*
● RUN	//EXEC LNKEDT
	//EXEC

(Datele de intrare corespunzătoare programului)

● EOJ	/*
	/&

6.3. APRECIEREA PROGRAMELOR

Un program rulat pe calculator se consideră terminat atunci cînd rezolvă corect problema propusă, obţinîndu-se rezultate compatibile pentru domeniul în care acestea sînt utilizate.

Calitatea unui program însă se apreciază după următoarele criterii: cantitatea de memorie necesară şi timpul de lucru necesar executării lui. Se obţine un program calitativ suprior, cu cît economia de memorie este mai mare şi cu cît se reduce mai mult timpul de lucru, printr-o alegere optimă a algoritmului de rezolvare, precum şi printr-o folosire adecvată a instrucţiunilor limbajului FORTRAN. Realizarea acestor criterii nu este condiţionată de numărul (redus) de instrucţiuni al programului. De asemenea, realizarea simultană a acestor două criterii nu este totdeauna posibilă datorită relaţiilor de intercondiţionare existente între memoria ocupată şi timpul de execuţie. Există cazuri în care este necesară alegerea unuia dintre criterii pînă la obţinerea unui optim rela-

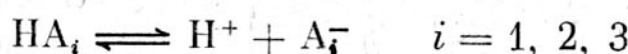
tiv, care se va modifica, apoi, în măsura în care este posibil, urmărindu-se și celălalt criteriu. Alegerea unuia sau a celuilalt criteriu este condiționată de memoria calculatorului cu care se lucrează, precum și de timpul mașină avut la dispoziție.

6.4. EXEMPLE DE PROGRAME

În toate problemele ce vor fi rezolvate s-au ales valori numerice pentru mărimi, astfel încît relațiile să fie compatibile în Sistemul Internațional de unități, nespecificîndu-se în rezolvarea problemelor unitățile de măsură (fără valoare informațională pentru operațiile pe calculator).

1. Considerînd o serie de posibilități de obținere a unui număr cît mai mare de amestecuri tampon cu anumite valori ale pH-ului, se cere să se calculeze volumele de soluție de sare și de acid slab necesare pentru obținerea amestecului tampon cu pH-ul dorit.

Modelul matematic al problemei



$$HA_i \rightleftharpoons H^+ + A_i^- \qquad i = 1,\ 2,\ 3$$

$$K_{a_i} = \frac{[H^+]_e\,[A_i^-]_e}{[HA_i]_e} \qquad i = 1,\ 2,\ 3$$

$$[HA_i]_e = [HA_i]_0 - [H^+]_e;\ [A_i^-]_e =$$

$$= [A_i^-]_0 + [H^+]_e;\ -\log [H^+]_e = pH.$$

Se dau: $p\mathrm{H} = 5{,}70$; $[A_i^-]_0 = 10^{-1}, \ldots, 10$ (100 valori);

$$K_{a_1} = 5 \cdot 10^{-6};\ K_{a_2} = 2 \cdot 10^{-5};\ K_{a_3} = 10^{-6}.$$

Se cer: $v_{A_i^-}$; $v_{HA_i}(i = 1, 2, 3)$ pentru $[A_i^-]_0 \in (10^{-1}, 10)$.

Algoritmul

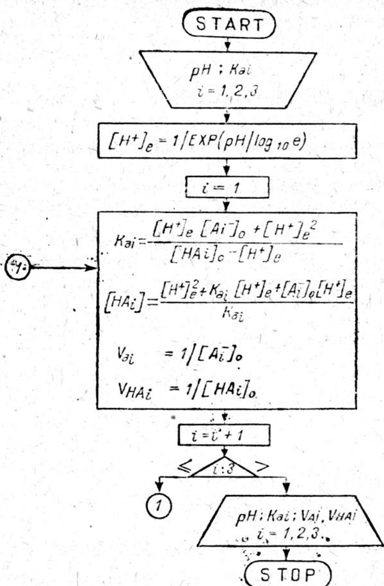
$$[H^+] = e^{-\frac{pH}{\log e}};\ ([H^+] = 10^{-pH}).$$

Observație. S-a folosit prima formă a $[H^+]$ pentru utilizarea mai multor funcții ce urmează a fi codificate în limbajul FORTRAN (aceeași observație și la problema 3).

$$K_{a_i} = \frac{[H^+]_e([A_i^-]_0 + [H^+]_e)}{[HA_i]_0 - [H^+]_e};\quad [HA_i]_0 = \frac{[H^+]_e^2 + K_{a_i}[H^+]_e + [A_i^-]_0\,[H^+]_e}{K_{a_i}}$$

$$v_{A_i} = \frac{1}{[A_i^-]_0};\ v_{HA_i} = \frac{1}{[HA_i]_0} \qquad i = 1,\ 2,\ 3$$

Organigrama



Organigrama 6.1.

Codificarea

Simbolurile constantelor și ale variabilelor s-au păstrat în cazul operației de codificare, renunțîndu-se la indicii cu semnificație în chimie ($[H^+]_e$ s-a notat H de exemplu).

Cu această convenție s-a scris programul 6.1.

Deoarece s-au considerat pentru $[A_i^-]_0$ un număr de 100 valori, obținîndu-se deci o sută de seturi de rezultate, s-au reținut pentru exemplificare numai o parte a seturilor de soluții.

```
.          JOB CONSTANT,AN:1978,PN:SENYE
.          COMPILE FORTRAN
FORTRAN  STARTED
FORTRAN 00.00                                                    CONSTANT    07/08/78   13.12.06

                          REAL KA
                          DIMENSION HAO(3,100),AO(3,100),VA(3,100),VHA(3,100),KA(3)
                          READ(105,1)PH,(KA(I),I=1,3)
                        1 FORMAT(F5.1/3E8.1)
                          WRITE(108,3)PH,(KA(I),I=1,3)
                        3 FORMAT(10X,F5.1,2X,3(F8.1,2X))
                          H=1/(EXP(PH/ALOG10(2.7128)))
                          WRITE(108,9)H
                        9 FORMAT(10X,E10.3)
                          DO 12 J=1,100
                          DO 11 I=1,3
                          AO(I,J)=0.1*J
                          HAO(I,J)=(H*H+KA(I)*H+AO(I,J)*H)/KA(I)
                          VA(I,J)=1/AO(I,J)
                          VHA(I,J)=1/HAO(I,J)
                          WRITE(108,2)J,I,AO(I,J),HAO(I,J),VA(I,J),VHA(I,J)
                        2 FORMAT(10X,'J=',I3,2X,'I=',I2,2X,'AO=',E10.3,2X,'HAO=',E10.3,2X,'V
                         *A=',E10.3,2X,'VHA=',E10.3)
                       11 CONTINUE
                       12 CONTINUE
                          STOP
                          END
FORTRAN 00.00                                                    CONSTANT    07/08/78   13.12.06
```

Programul 6.1.

```
  5.7     .5E-05     .2E-04     .1E-05
  .194E-05
J=  1   I= 1   A0=  .100E+00   HA0=  .389E-01   VA=  .100E+02   VHA=  .257E+02
J=  1   I= 2   A0=  .100E+00   HA0=  .972E-02   VA=  .100E+02   VHA=  .103E+03
J=  1   I= 3   A0=  .100E+00   HA0=  .194E+00   VA=  .100E+02   VHA=  .515E+01
J=  2   I= 1   A0=  .200E+00   HA0=  .777E-01   VA=  .500E+01   VHA=  .129E+02
J=  2   I= 2   A0=  .200E+00   HA0=  .194E-01   VA=  .500E+01   VHA=  .515E+02
J=  2   I= 3   A0=  .200E+00   HA0=  .389E+00   VA=  .500E+01   VHA=  .257E+01
J=  3   I= 1   A0=  .300E+00   HA0=  .117E+00   VA=  .333E+01   VHA=  .858E+01
J=  3   I= 2   A0=  .300E+00   HA0=  .291E-01   VA=  .333E+01   VHA=  .343E+02
J=  3   I= 3   A0=  .300E+00   HA0=  .583E+00   VA=  .333E+01   VHA=  .172E+01
J=  4   I= 1   A0=  .400E+00   HA0=  .155E+00   VA=  .250E+01   VHA=  .643E+01
J=  4   I= 2   A0=  .400E+00   HA0=  .389E-01   VA=  .250E+01   VHA=  .257E+02
J=  4   I= 3   A0=  .400E+00   HA0=  .777E+00   VA=  .250E+01   VHA=  .129E+01
J=  5   I= 1   A0=  .500E+00   HA0=  .194E+00   VA=  .200E+01   VHA=  .515E+01
J=  5   I= 2   A0=  .500E+00   HA0=  .486E-01   VA=  .200E+01   VHA=  .206E+02
J=  5   I= 3   A0=  .500E+00   HA0=  .972E+00   VA=  .200E+01   VHA=  .103E+01
J=  6   I= 1   A0=  .600E+00   HA0=  .233E+00   VA=  .167E+01   VHA=  .429E+01
J=  6   I= 2   A0=  .600E+00   HA0=  .583E-01   VA=  .167E+01   VHA=  .172E+02
J=  6   I= 3   A0=  .600E+00   HA0=  .117E+01   VA=  .167E+01   VHA=  .858E+00
J=  7   I= 1   A0=  .700E+00   HA0=  .272E+00   VA=  .143E+01   VHA=  .368E+01
J=  7   I= 2   A0=  .700E+00   HA0=  .680E-01   VA=  .143E+01   VHA=  .147E+02
J=  7   I= 3   A0=  .700E+00   HA0=  .136E+01   VA=  .143E+01   VHA=  .735E+00
J=  8   I= 1   A0=  .800E+00   HA0=  .311E+00   VA=  .125E+01   VHA=  .322E+01
J=  8   I= 2   A0=  .800E+00   HA0=  .777E-01   VA=  .125E+01   VHA=  .129E+02
J=  8   I= 3   A0=  .800E+00   HA0=  .155E+01   VA=  .125E+01   VHA=  .643E+00
J=  9   I= 1   A0=  .900E+00   HA0=  .350E+00   VA=  .111E+01   VHA=  .286E+01
J=  9   I= 2   A0=  .900E+00   HA0=  .874E-01   VA=  .111E+01   VHA=  .114E+02
J=  9   I= 3   A0=  .900E+00   HA0=  .175E+01   VA=  .111E+01   VHA=  .572E+00
J= 10   I= 1   A0=  .100E+01   HA0=  .389E+00   VA=  .100E+01   VHA=  .257E+01
J= 10   I= 2   A0=  .100E+01   HA0=  .972E-01   VA=  .100E+01   VHA=  .103E+02
J= 10   I= 3   A0=  .100E+01   HA0=  .194E+01   VA=  .100E+01   VHA=  .515E+00
J= 11   I= 1   A0=  .110E+01   HA0=  .427E+00   VA=  .909E+00   VHA=  .234E+01
J= 11   I= 2   A0=  .110E+01   HA0=  .107E+00   VA=  .909E+00   VHA=  .936E+01
J= 11   I= 3   A0=  .110E+01   HA0=  .214E+01   VA=  .909E+00   VHA=  .468E+00
J= 12   I= 1   A0=  .120E+01   HA0=  .466E+00   VA=  .833E+00   VHA=  .214E+01
J= 12   I= 2   A0=  .120E+01   HA0=  .117E+00   VA=  .833E+00   VHA=  .858E+01
J= 12   I= 3   A0=  .120E+01   HA0=  .233E+01   VA=  .833E+00   VHA=  .429E+00
J= 13   I= 1   A0=  .130E+01   HA0=  .505E+00   VA=  .769E+00   VHA=  .198E+01
J= 13   I= 2   A0=  .130E+01   HA0=  .126E+00   VA=  .769E+00   VHA=  .792E+01
J= 13   I= 3   A0=  .130E+01   HA0=  .253E+01   VA=  .769E+00   VHA=  .396E+00
J= 14   I= 1   A0=  .140E+01   HA0=  .544E+00   VA=  .714E+00   VHA=  .184E+01
J= 14   I= 2   A0=  .140E+01   HA0=  .136E+00   VA=  .714E+00   VHA=  .735E+01
J= 14   I= 3   A0=  .140E+01   HA0=  .272E+01   VA=  .714E+00   VHA=  .368E+00
J= 15   I= 1   A0=  .150E+01   HA0=  .583E+00   VA=  .667E+00   VHA=  .172E+01
J= 15   I= 2   A0=  .150E+01   HA0=  .146E+00   VA=  .667E+00   VHA=  .686E+01
J= 15   I= 3   A0=  .150E+01   HA0=  .291E+01   VA=  .667E+00   VHA=  .343E+00
J= 16   I= 1   A0=  .160E+01   HA0=  .622E+00   VA=  .625E+00   VHA=  .161E+01
J= 16   I= 2   A0=  .160E+01   HA0=  .155E+00   VA=  .625E+00   VHA=  .643E+01
J= 16   I= 3   A0=  .160E+01   HA0=  .311E+01   VA=  .625E+00   VHA=  .322E+00
J= 17   I= 1   A0=  .170E+01   HA0=  .661E+00   VA=  .588E+00   VHA=  .151E+01
J= 17   I= 2   A0=  .170E+01   HA0=  .165E+00   VA=  .588E+00   VHA=  .605E+01
J= 17   I= 3   A0=  .170E+01   HA0=  .330E+01   VA=  .588E+00   VHA=  .303E+00
J= 18   I= 1   A0=  .180E+01   HA0=  .699E+00   VA=  .556E+00   VHA=  .143E+01
J= 18   I= 2   A0=  .180E+01   HA0=  .175E+00   VA=  .556E+00   VHA=  .572E+01
J= 18   I= 3   A0=  .180E+01   HA0=  .350E+01   VA=  .556E+00   VHA=  .286E+00
J= 19   I= 1   A0=  .190E+01   HA0=  .738E+00   VA=  .526E+00   VHA=  .135E+01
J= 19   I= 2   A0=  .190E+01   HA0=  .185E+00   VA=  .526E+00   VHA=  .542E+01
J= 19   I= 3   A0=  .190E+01   HA0=  .369E+01   VA=  .526E+00   VHA=  .271E+00
J= 20   I= 1   A0=  .200E+01   HA0=  .777E+00   VA=  .500E+00   VHA=  .129E+01
J= 20   I= 2   A0=  .200E+01   HA0=  .194E+00   VA=  .500E+00   VHA=  .515E+01
J= 20   I= 3   A0=  .200E+01   HA0=  .389E+01   VA=  .500E+00   VHA=  .257E+00
J= 21   I= 1   A0=  .210E+01   HA0=  .816E+00   VA=  .476E+00   VHA=  .123E+01
J= 21   I= 2   A0=  .210E+01   HA0=  .204E+00   VA=  .476E+00   VHA=  .490E+01
J= 21   I= 3   A0=  .210E+01   HA0=  .408E+01   VA=  .476E+00   VHA=  .245E+00
J= 22   I= 1   A0=  .220E+01   HA0=  .855E+00   VA=  .455E+00   VHA=  .117E+01
J= 22   I= 2   A0=  .220E+01   HA0=  .214E+00   VA=  .455E+00   VHA=  .468E+01
```

Soluția 6.1.

2. Se dau constantele standard de stabilitate pentru diverşi ioni complecşi şi concentraţiile unor liganzi interferenţi. Se cere să se calculeze stabilitatea complecşilor iniţiali, variind constantele de stabilitate ale complecşilor secundari, concentraţia în ligand şi numărul de coordinare.

Modelul matematic al problemei

$$\alpha_M = 1 + K_{s_1}[L] + K_{s_1}K_{s_2}[L]^2 + \ldots + K_{s_1}K_{s_2}\ldots K_{s_l}[L]^l$$

$$\beta_{s_M} = \frac{\beta_s}{\alpha_M}$$

Se dau: $\beta_s = 10^{10}$; $l = 2, 4, 6$; $[L] = 10^{-4} \ldots 4$ (10 valori);

$K_{s_1} \ldots K_{s_6} = 10^3 \ldots 10^2$ (3 seturi de valori).

Se cer: β_{s_M} pentru fiecare combinaţie a parametrilor de mai sus.

Algoritmul

Relaţiile din modelul matematic de mai sus sînt relaţiile ce vor fi calculate în cadrul programului.

Pentru calculul lui α_m s-au calculat succesiv sumele (notate SUM) formate din K_{s_1} $[L]$ la care se adaugă cîte un nou termen $K_{s_1} \ldots K_{s_j}[L]^j$ notat *AAK* (*J*) pentru fiecare iteraţie după J. La terminarea iteraţiilor ($J = l$ în program notat *L*) la această sumă se adaugă 1, obţinîndu-se α_m notată *ALFB*. Prin împărţirea lui β_s (notat *BS*) la *ALFB* se obţine soluţia problemei β_{s_m} notată cu *BSM*.

Acest ciclu se repetă pentru diferite valori ale lui $[L]$ notat *AL*(*K*), diferite valori ale constantelor $K_{s_1} \ldots K_{s_6}$ notate *AKS* (*I*, *J*).

Codificarea

Pentru fiecare ciclu după *J* se tipăreşte valoarea lui β_{s_M} şi de asemenea, valorile *L*, *K*, *I* pentru a se cunoaşte valorile date constantelor l, $[L]$ şi respectiv setului de constante $K_{s_1} \ldots K_{s_6}$.

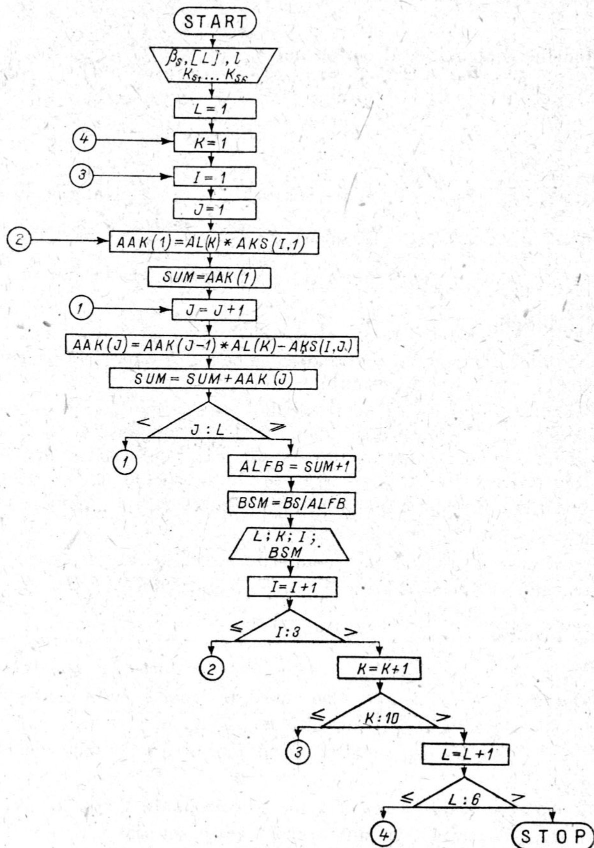
Ciclul după $[L]$ s-a luat cu pasul 2 pentru economie de timp de execuţie.

Se tipăresc înaintea rezultatelor valorile luate de β_s, $[L]$, $K_{s_1} \ldots K_{s_6}$.

O parte din rezultate sînt prezentate în soluţia 6.2.

3. Se precipită un cation B^{n+} cu un precipitant A^{m-}, formîndu-se precipitatul B_mA_n. Să se prezinte modul cum variază solubilitatea precipitatului pentru mai multe valori ale parametrilor: pH; K_{a_i}; m;n; P_s.

Organigrama



Organigrama 6.2.

```
        JOB CONSTANT,AN:1978,PN:SENYE
        COMPILE FORTRAN
FORTRAN  STARTED
FORTRAN 00,00                                            CONSTANT    01/08/78  13.13.28

                    DIMENSION AL(10),AKS(3,6),AAK(6)
                    READ(105,1)BS,(AL(K),K=1,10),((AKS(I,J),J=1,6),I=1,3)
                  1 FORMAT(E10.3,10F6.4,F10.3/8F10.3/8F10.3/E10.3)
                    WRITE(108,3)BS,(AL(K),K=1,10),((AKS(I,J),J=1,6),I=1,3)
                  3 FORMAT (1X,E10.3,10F6.4/9F10.3/9E10.3)
                    DO 11 L=2,6,2
                    DO 11 K=1,10
                    DO 11 I=1,3
                    AAK(1)=AL(K)*AKS(I,1)
                    SUM=AAK(1)
                    DO 10 J=2,L
                    AAK(J)=AAK(J-1)*AL(K)*AKS(I,J)
                    SUM=SUM+AAK(J)
                 10 CONTINUE
                    ALFB=SUM+1
                    BSM=BS/ALFB
                    WRITE(108,2)L,K,I,BSM
                  2 FORMAT(10X,'L=',I2,2X,'K=',I2,2X,'I=',I2,6X,'BETA SM=',F18.6)
                 11 CONTINUE
                    STOP
                    END
FORTRAN 00,00                                            CONSTANT    01/08/78  13.13.28
```

Programul 6.2.

```
.100E+11 .0001 .0010 .0100 .1000 .00001.00001.50002.00003.00004.0000
.100E+04  .800E+03   .600E+03  .400E+03   .200E+03  .100E+03  .100E+04  .900E+03  .700E+03
.500E+03  .300E+03   .100E+03  .950E+03   .750E+03  .550E+03  .350E+03  .150E+03  .100E+03
        L= 2  K= 1   I= 1      BETA SM= 9025269760.000000
        L= 2  K= 1   I= 2      BETA SM= 9017131008.000000
        L= 2  K= 1   I= 3      BETA SM= 9073377280.000000
        L= 2  K= 2   I= 1      BETA SM= 3571429120.000000
        L= 2  K= 2   I= 2      BETA SM= 3448275968.000000
        L= 2  K= 2   I= 3      BETA SM= 3755868928.000000
        L= 2  K= 3   I= 1      BETA SM=  109890080.000000
        L= 2  K= 3   I= 2      BETA SM=   99009872.000000
        L= 2  K= 3   I= 3      BETA SM=  122324128.000000
        L= 2  K= 4   I= 1      BETA SM=    1234415.000000
        L= 2  K= 4   I= 2      BETA SM=    1098780.000000
        L= 2  K= 4   I= 3      BETA SM=    1384849.000000
        L= 2  K= 5   I= 1      BETA SM= 9999998976.000000
        L= 2  K= 5   I= 2      BETA SM= 9999998976.000000
        L= 2  K= 5   I= 3      BETA SM= 9999998976.000000
        L= 2  K= 6   I= 1      BETA SM=      12484.378906
        L= 2  K= 6   I= 2      BETA SM=      11098.765625
        L= 2  K= 6   I= 3      BETA SM=      14016.378906
        L= 2  K= 7   I= 1      BETA SM=       5550.925781
        L= 2  K= 7   I= 2      BETA SM=       4934.613281
        L= 2  K= 7   I= 3      BETA SM=       6232.273438
        L= 2  K= 8   I= 1      BETA SM=       3123.046875
        L= 2  K= 8   I= 2      BETA SM=       2776.234375
        L= 2  K= 8   I= 3      BETA SM=       3506.432617
        L= 2  K= 9   I= 1      BETA SM=       1388.310059
        L= 2  K= 9   I= 2      BETA SM=       1234.110596
        L= 2  K= 9   I= 3      BETA SM=       1558.760986
        L= 2  K=10   I= 1      BETA SM=        781.005859
```

Soluţia 6.2.

```
L= 2   K=10   I= 2   BETA SM=       694.251465
L= 2   K=10   I= 3   BETA SM=       876.900635
L= 4   K= 1   I= 1   BETA SM= 9041202432.000000
L= 4   K= 1   I= 2   BETA SM= 9011761152.000000
L= 4   K= 1   I= 3   BETA SM= 9070043136.000000
L= 4   K= 2   I= 1   BETA SM= 2880185600.000000
L= 4   K= 2   I= 2   BETA SM= 2600780544.000000
L= 4   K= 2   I= 3   BETA SM= 3133292032.000000
L= 4   K= 3   I= 1   BETA SM=    4014449.000000
L= 4   K= 3   I= 2   BETA SM=    2576654.000000
L= 4   K= 3   I= 3   BETA SM=    5419504.000000
L= 4   K= 4   I= 1   BETA SM=        507.920654
L= 4   K= 4   I= 2   BETA SM=        311.147217
L= 4   K= 4   I= 3   BETA SM=        708.479492
L= 4   K= 5   I= 1   BETA SM= 9999998976.000000
L= 4   K= 5   I= 2   BETA SM= 9999998976.000000
L= 4   K= 5   I= 3   BETA SM= 9999998976.000000
L= 4   K= 6   I= 1   BETA SM=           .051953
L= 4   K= 6   I= 2   BETA SM=           .031683
L= 4   K= 6   I= 3   BETA SM=           .072701
L= 4   K= 7   I= 1   BETA SM=           .010271
L= 4   K= 7   I= 2   BETA SM=           .006262
L= 4   K= 7   I= 3   BETA SM=           .014374
L= 4   K= 8   I= 1   BETA SM=           .003251
L= 4   K= 8   I= 2   BETA SM=           .001982
L= 4   K= 8   I= 3   BETA SM=           .004550
L= 4   K= 9   I= 1   BETA SM=           .000642
L= 4   K= 9   I= 2   BETA SM=           .000392
L= 4   K= 9   I= 3   BETA SM=           .000899
L= 4   K=10   I= 1   BETA SM=           .000203
L= 4   K=10   I= 2   BETA SM=           .000124

L= 4   K=10   I= 3   BETA SM=           .000285
L= 6   K= 1   I= 1   BETA SM= 9041202432.000000
L= 6   K= 1   I= 2   BETA SM= 9011752960.000000
L= 6   K= 1   I= 3   BETA SM= 9070043136.000000
L= 6   K= 2   I= 1   BETA SM= 2845566464.000000
L= 6   K= 2   I= 2   BETA SM= 2532319232.000000
L= 6   K= 2   I= 3   BETA SM= 3111230720.000000
L= 6   K= 3   I= 1   BETA SM=     983186.625000
L= 6   K= 3   I= 2   BETA SM=     438962.125000
L= 6   K= 3   I= 3   BETA SM=    1677887.000000
L= 6   K= 4   I= 1   BETA SM=          2.356438
L= 6   K= 4   I= 2   BETA SM=           .959035
L= 6   K= 4   I= 3   BETA SM=          4.391364
L= 6   K= 5   I= 1   BETA SM= 9999998976.000000
L= 6   K= 5   I= 2   BETA SM= 9999998976.000000
L= 6   K= 5   I= 3   BETA SM= 9999998976.000000
L= 6   K= 6   I= 1   BETA SM=           .000003
L= 6   K= 6   I= 2   BETA SM=           .000001
L= 6   K= 6   I= 3   BETA SM=           .000005
L= 6   K= 7   I= 1   BETA SM=           .000000
L= 6   K= 7   I= 2   BETA SM=           .000000
L= 6   K= 7   I= 3   BETA SM=           .000000
L= 6   K= 8   I= 1   BETA SM=           .000000
L= 6   K= 8   I= 2   BETA SM=           .000000
L= 6   K= 8   I= 3   BETA SM=           .000000
L= 6   K= 9   I= 1   BETA SM=           .000000
L= 6   K= 9   I= 2   BETA SM=           .000000
L= 6   K= 9   I= 3   BETA SM=           .000000
L= 6   K=10   I= 1   BETA SM=           .000000
L= 6   K=10   I= 2   BETA SM=           .000000
L= 6   K=10   I= 3   BETA SM=           .000000
*STOP*
```

Soluția 6.2. *(continuare)*

Modelul matematic al problemei

$$\alpha_H = 1 + \frac{[H^+]}{Ka_m} + \frac{[H^+]^2}{Ka_m Ka_{m-1}} + \cdots + \frac{[H^+]^m}{Ka_m Ka_{m-1} \ldots Ka_1}$$

$$S^{m+n} = \frac{P_s}{m^m \cdot n^n} \alpha_H^n ; \quad - \log [H^+] = pH.$$

Se dau: m, n = 1 ... 4 (4 valori întregi fiecare), $pH = 0 \ldots 14$ (28 valori);

$P_s = 10^{-8} \ldots 10^{-20}$ (12 valori); $K_{a_1} \ldots K_{am} = 10^{-3} \ldots 10^{-13}$ (patru seturi de valori).

Se cer: S^{m+n} pentru toate seturile de valori atribuite parametrilor m; n; pH; P_s; $K_{a_1} \ldots K_{a_m}$ și valoarea minimă a lui S^{m+n}.

Algoritmul

$$[H^+] = e^{-\frac{pH}{\log e}}$$

α_H și S^{m+n} au aceleași semnificații ca în relațiile de la punctul anterior.

Algoritmul de calcul este identic cu cel de la problema anterioară cu mențiunea că termenii lui α_H sînt raporturi spre deosebire de termenii lui α_M care erau produse.

De asemenea, intervin și un număr de trei instrucțiuni pentru determinarea valorii minime a lui S^{m+n}.

Codificarea

Parametrii acestei probleme au fost simbolizați astfel:

$[H^+]$	prin	*MH(L)*	n	prin	*J*
Ka_J	prin	*MK(L, M)*	S^{m+n}	prin	*S(I, J)*
α_H	prin	*ALFAH*	S^{m+n}_{min}	prin	*S4*
m	prin	*I*			

Programul în limbajul FORTRAN este dat în Programul 6.3.

O parte din soluții sînt prezentate în soluția 6.3.

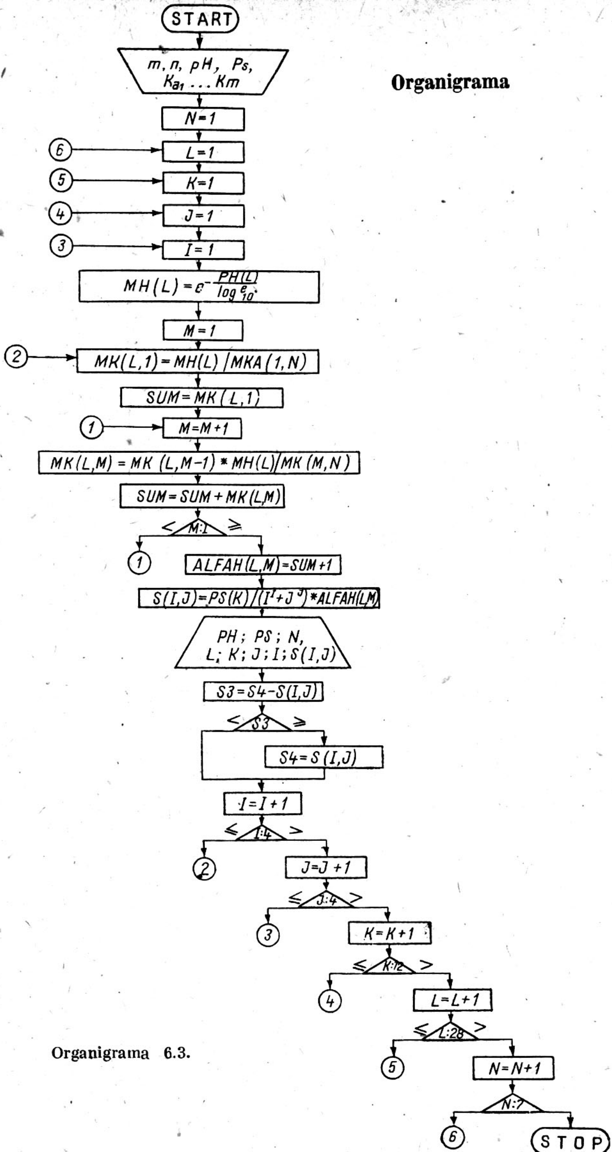
4. Cunoscînd produsele de solubilitate, sarcinile ionilor și tăria ionică a soluției, să se calculeze solubilitățile precipitatelor la modificarea acestor parametri.

Modelul matematic al problemei

$$\log S = \log S_0 - \log\gamma$$

$$-\log \gamma = 0{,}505 \; z_1 z_2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}.$$

Organigrama



Organigrama 6.3.

```
        JOB CONSTANT,AN:1978,PN:SENYE
        COMPILE FORTRAN
FORTRAN  STARTED
FORTRAN 00,00                                                CONSTANT    01/08/78  13.09.22


             INTEGER S1(4,4),S2(4,4),SM(4),SN(4)
             REAL MKA,MK,MH
             DIMENSION MK(28,4),MKA(4,7),MH(28),ALFAH(28,4),S(4,4),PS(12),PH(28
            *)
             READ(105,1)(PH(L),L=1,28),((MKA(M,N),N=1,7),M=1,4),(PS(K),K=1,12)
           1 FORMAT(16F5.1/12F5.1/2E10.3/8F10.3/8F10.3/8E10.3/2E10.3/10E8.1/2F8
            *.1)
             WRITE(108,20)(PH(L),L=1,28),((MKA(M,N),N=1,7),M=1,4),(PS(K),K=1,12
            *)
          20 FORMAT(2(2X,14F5.1/),2X,10E10.3/,2(2X,9E10.3/),2X,12E8.1)
             S4=S(1,1)
             DO 99 N=1,7
             DO 99 L=7,28,7
             DO 99 K=1,12,4
             DO 99 J=1,4
             DO 99 I=2,4
             MH(L)=1/EXP(PH(L)/ALOG10(2.7128))
             MK(L,1)=MH(L)/MKA(1,N)
             SUM=MK(L,1)
             DO 14 M=2,I
             MK(L,M)=MK(L,M-1)*MH(L)/MKA(M,N)
             SUM=SUM+MK(L,M)
          14 CONTINUE
             ALFAH(L,M)=(SUM+1)**J
             S(I,J)=PS(K)/(I**I*J**J)*ALFAH(L,M)
             WRITE(108,2)N,L,K,J,I,S(I,J),PH(L),PS(K)
           2 FORMAT(2X,'N=',I2,2X,'L=',I2,2X,'K=',I2,2X,'J=',I2,2X,'I=',I2,6X,'
            *S**(M*N)=',E15.7,10X,'PH=',F5.1,2X,'PS=',F8.1)
             S3=S4-S(I,J)
             IF(S3)99,4,4
           4 S4=S(I,J)
          99 CONTINUE
             WRITE(108,5)S4
           5 FORMAT(10X,'S**(M*N) MIN=',E15.7)
             STOP
             END
FORTRAN 00,00                                                CONSTANT    01/08/78  13.09.22
```

Programul 6.3.

```
 .0   .5  1.0  1.5  2.0  2.5  3.0  3.5  4.0  4.5  5.0  5.5  6.0  6.5
 7.0  7.5  8.0  8.5  9.0  9.5 10.0 10.5 11.0 11.5 12.0 12.5 13.0 14.0
 .100E-04  .100E-05  .100E-06  .100E-07  .100E-08  .100E-09  .100E-10  .100E-05  .100E-06  .100E-07
 .100E-08  .100E-09  .100E-10  .100E-11  .100E-06  .100E-07  .100E-08  .100E-09  .100E-10
 .100E-11  .100E-12  .100E-07  .100E-08  .100E-09  .100E-10  .100E-11  .100E-12  .100E-13
 .1E-08  .1E-09  .1E-10  .1E-11  .1E-12  .1E-14  .1E-15  .1E-16  .1E-17  .1E-18  .1E-19  .1E-20
N= 1  I= 7  K= 1  J= 1  I= 2    S**(M*N)=  .2433595E-04     PH=  3.0  PS=  .1E-08
N= 1  I= 7  K= 1  J= 1  I= 3    S**(M*N)=  .3552023E-01     PH=  3.0  PS=  .1E-08
N= 1  I= 7  K= 1  J= 1  I= 4    S**(M*N)=  .3693058E+03     PH=  3.0  PS=  .1E-08
N= 1  I= 7  K= 1  J= 2  I= 2    S**(M*N)=  .5922386E+00     PH=  3.0  PS=  .1E-08
N= 1  I= 7  K= 1  J= 2  I= 3    S**(M*N)=  .8516384E+07     PH=  3.0  PS=  .1E-08
N= 1  I= 7  K= 1  J= 2  I= 4    S**(M*N)=  .8733000E+16     PH=  3.0  PS=  .1E-08
N= 1  I= 7  K= 1  J= 3  I= 2    S**(M*N)=  .8540855E+04     PH=  3.0  PS=  .1E-08
N= 1  I= 7  K= 1  J= 3  I= 3    S**(M*N)=  .1210015E+16     PH=  3.0  PS=  .1E-08
N= 1  I= 7  K= 1  J= 3  I= 4    S**(M*N)=  .1223465E+30     PH=  3.0  PS=  .1E-08
N= 1  I= 7  K= 1  J= 4  I= 2    S**(M*N)=  .8768664E+08     PH=  3.0  PS=  .1E-08
N= 1  I= 7  K= 1  J= 4  I= 3    S**(M*N)=  .1223923E+24     PH=  3.0  PS=  .1E-08
N= 1  I= 7  K= 1  J= 4  I= 4    S**(M*N)=  .1220245E+43     PH=  3.0  PS=  .1E-08
N= 1  I= 7  K= 5  J= 1  I= 2    S**(M*N)=  .2433595E-08     PH=  3.0  PS=  .1E-12
N= 1  I= 7  K= 5  J= 1  I= 3    S**(M*N)=  .3552021E-05     PH=  3.0  PS=  .1E-12
N= 1  I= 7  K= 5  J= 1  I= 4    S**(M*N)=  .3693955E-01     PH=  3.0  PS=  .1E-12
N= 1  I= 7  K= 5  J= 2  I= 2    S**(M*N)=  .5922384E-04     PH=  3.0  PS=  .1E-12
N= 1  I= 7  K= 5  J= 2  I= 3    S**(M*N)=  .8516382E+03     PH=  3.0  PS=  .1E-12
N= 1  I= 7  K= 5  J= 2  I= 4    S**(M*N)=  .8733000E+12     PH=  3.0  PS=  .1E-12
N= 1  I= 7  K= 5  J= 3  I= 2    S**(M*N)=  .8540851E+00     PH=  3.0  PS=  .1E-12
N= 1  I= 7  K= 5  J= 3  I= 3    S**(M*N)=  .1210015E+12     PH=  3.0  PS=  .1E-12
N= 1  I= 7  K= 5  J= 3  I= 4    S**(M*N)=  .1223464E+26     PH=  3.0  PS=  .1E-12
N= 1  I= 7  K= 5  J= 4  I= 2    S**(M*N)=  .8768660E+04     PH=  3.0  PS=  .1E-12
N= 1  I= 7  K= 5  J= 4  I= 3    S**(M*N)=  .1223923E+20     PH=  3.0  PS=  .1E-12
N= 1  I= 7  K= 5  J= 4  I= 4    S**(M*N)=  .1220245E+39     PH=  3.0  PS=  .1E-12
N= 1  I= 7  K= 9  J= 1  I= 2    S**(M*N)=  .2433595E-13     PH=  3.0  PS=  .1E-17
N= 1  I= 7  K= 9  J= 1  I= 3    S**(M*N)=  .3552023E-10     PH=  3.0  PS=  .1E-17
N= 1  I= 7  K= 9  J= 1  I= 4    S**(M*N)=  .3693957E-06     PH=  3.0  PS=  .1E-17
N= 1  I= 7  K= 9  J= 2  I= 2    S**(M*N)=  .5922385E-09     PH=  3.0  PS=  .1E-17
N= 1  I= 7  K= 9  J= 2  I= 3    S**(M*N)=  .8516382E-02     PH=  3.0  PS=  .1E-17
N= 1  I= 7  K= 9  J= 2  I= 4    S**(M*N)=  .8733003E+07     PH=  3.0  PS=  .1E-17
N= 1  I= 7  K= 9  J= 3  I= 2    S**(M*N)=  .8540853E-05     PH=  3.0  PS=  .1E-17
N= 1  I= 7  K= 9  J= 3  I= 3    S**(M*N)=  .1210016E+07     PH=  3.0  PS=  .1E-17
N= 1  I= 7  K= 9  J= 3  I= 4    S**(M*N)=  .1223465E+21     PH=  3.0  PS=  .1E-17
N= 1  I= 7  K= 9  J= 4  I= 2    S**(M*N)=  .8768666E-01     PH=  3.0  PS=  .1E-17
N= 1  I= 7  K= 9  J= 4  I= 3    S**(M*N)=  .1223923E+15     PH=  3.0  PS=  .1E-17
```

Soluția 6.3.

```
N= 1  I= 7  K= 9  J= 4  I= 4   S**(M*N)=  .1220245E+34   PH=  3.0  PS= .1E-17
N= 1  I=14  K= 1  J= 1  I= 2   S**(M*N)=  .2600231E-09   PH=  6.5  PS= .1E-08
N= 1  I=14  K= 1  J= 1  I= 3   S**(M*N)=  .3959147E-10   PH=  6.5  PS= .1E-08
N= 1  I=14  K= 1  J= 1  I= 4   S**(M*N)=  .7636436E-11   PH=  6.5  PS= .1E-08
N= 1  I=14  K= 1  J= 2  I= 2   S**(M*N)=  .6761199E-10   PH=  6.5  PS= .1E-08
N= 1  I=14  K= 1  J= 2  I= 3   S**(M*N)=  .1058051E-10   PH=  6.5  PS= .1E-08
N= 1  I=14  K= 1  J= 2  I= 4   S**(M*N)=  .3732169E-11   PH=  6.5  PS= .1E-08
N= 1  I=14  K= 1  J= 3  I= 2   S**(M*N)=  .1041818E-10   PH=  6.5  PS= .1E-08
N= 1  I=14  K= 1  J= 3  I= 3   S**(M*N)=  .1675591E-11   PH=  6.5  PS= .1E-08
N= 1  I=14  K= 1  J= 3  I= 4   S**(M*N)=  .1080906E-11   PH=  6.5  PS= .1E-08
N= 1  I=14  K= 1  J= 4  I= 2   S**(M*N)=  .1142844E-11   PH=  6.5  PS= .1E-08
N= 1  I=14  K= 1  J= 4  I= 3   S**(M*N)=  .1889110E-12   PH=  6.5  PS= .1E-08
N= 1  I=14  K= 1  J= 4  I= 4   S**(M*N)=  .2228654E-12   PH=  6.5  PS= .1E-08
N= 1  I=14  K= 5  J= 1  I= 2   S**(M*N)=  .2600231E-13   PH=  6.5  PS= .1E-12
N= 1  I=14  K= 5  J= 1  I= 3   S**(M*N)=  .3959144E-14   PH=  6.5  PS= .1E-12
N= 1  I=14  K= 5  J= 1  I= 4   S**(M*N)=  .7636432E-15   PH=  6.5  PS= .1E-12
N= 1  I=14  K= 5  J= 2  I= 2   S**(M*N)=  .6761197E-14   PH=  6.5  PS= .1E-12
N= 1  I=14  K= 5  J= 2  I= 3   S**(M*N)=  .1058051E-14   PH=  6.5  PS= .1E-12
N= 1  I=14  K= 5  J= 2  I= 4   S**(M*N)=  .3732169E-15   PH=  6.5  PS= .1E-12
N= 1  I=14  K= 5  J= 3  I= 2   S**(M*N)=  .1041817E-14   PH=  6.5  PS= .1E-12
N= 1  I=14  K= 5  J= 3  I= 3   S**(M*N)=  .1675591E-15   PH=  6.5  PS= .1E-12
N= 1  I=14  K= 5  J= 3  I= 4   S**(M*N)=  .1080906E-15   PH=  6.5  PS= .1E-12
N= 1  I=14  K= 5  J= 4  I= 2   S**(M*N)=  .1142844E-15   PH=  6.5  PS= .1E-12
N= 1  I=14  K= 5  J= 4  I= 3   S**(M*N)=  .1889108E-16   PH=  6.5  PS= .1E-12
N= 1  I=14  K= 5  J= 4  I= 4   S**(M*N)=  .2228654E-16   PH=  6.5  PS= .1E-12
N= 1  I=14  K= 9  J= 1  I= 2   S**(M*N)=  .2600231E-18   PH=  6.5  PS= .1E-17
N= 1  I=14  K= 9  J= 1  I= 3   S**(M*N)=  .3959147E-19   PH=  6.5  PS= .1E-17
N= 1  I=14  K= 9  J= 1  I= 4   S**(M*N)=  .7636434E-20   PH=  6.5  PS= .1E-17
N= 1  I=14  K= 9  J= 2  I= 2   S**(M*N)=  .6761199E-19   PH=  6.5  PS= .1E-17
N= 1  I=14  K= 9  J= 2  I= 3   S**(M*N)=  .1058051E-19   PH=  6.5  PS= .1E-17
N= 1  I=14  K= 9  J= 2  I= 4   S**(M*N)=  .3732171E-20   PH=  6.5  PS= .1E-17
N= 1  I=14  K= 9  J= 3  I= 2   S**(M*N)=  .1041818E-19   PH=  6.5  PS= .1E-17
N= 1  I=14  K= 9  J= 3  I= 3   S**(M*N)=  .1675591E-20   PH=  6.5  PS= .1E-17
N= 1  I=14  K= 9  J= 3  I= 4   S**(M*N)=  .1080907E-20   PH=  6.5  PS= .1E-17
N= 1  I=14  K= 9  J= 4  I= 2   S**(M*N)=  .1142845E-20   PH=  6.5  PS= .1E-17
N= 1  I=14  K= 9  J= 4  I= 3   S**(M*N)=  .1889110E-21   PH=  6.5  PS= .1E-17
N= 1  I=14  K= 9  J= 4  I= 4   S**(M*N)=  .2228654E-21   PH=  6.5  PS= .1E-17
N= 1  I=21  K= 1  J= 1  I= 2   S**(M*N)=  .2500022E-09   PH= 10.0  PS= .1E-08
N= 1  I=21  K= 1  J= 1  I= 3   S**(M*N)=  .3703739E-10   PH= 10.0  PS= .1E-08
N= 1  I=21  K= 1  J= 1  I= 4   S**(M*N)=  .3906287E-11   PH= 10.0  PS= .1E-08
```

Soluția 6.3. *(continuare)*

Se dau: $\mu = 10^{-3} \dots 1$ (16 valori); $z_1, z_2 = 1 \dots 5$ (cîte 5 valori întregi); $S_0 = 10^{-5} \dots 10^{-10}$ (12 valori).

Se cer: S pentru toate valorile luate de parametrii de mai sus, determinîndu-se și S_{min}.

Algoritmul

$$\log S = \log S_0 + 0{,}505\ z_1 z_2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}.$$

De unde rezultă formula pentru S:

$$S = e^{\left(\log S_0 + 0{,}505\ z_1 z_2 \frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}\right) \cdot \frac{1}{\log e}}$$

Algoritmul de calcul al lui S nu prezintă probleme deosebite. Un prim ciclu, în care se variază pe rînd toți parametrii precizați mai sus, calculează valorile lui S pentru fiecare combinație de valori atribuite parametrilor. Un al doilea ciclu determină valoarea lui S_{minim}.

Organigrama

Pentru ușurarea desenului s-a reprezentat primul ciclu. Al doilea reprezentat simbolic prin A este identic cu primul, schimbîndu-se doar instrucțiunile menționate prin linie întreruptă.

Codificarea

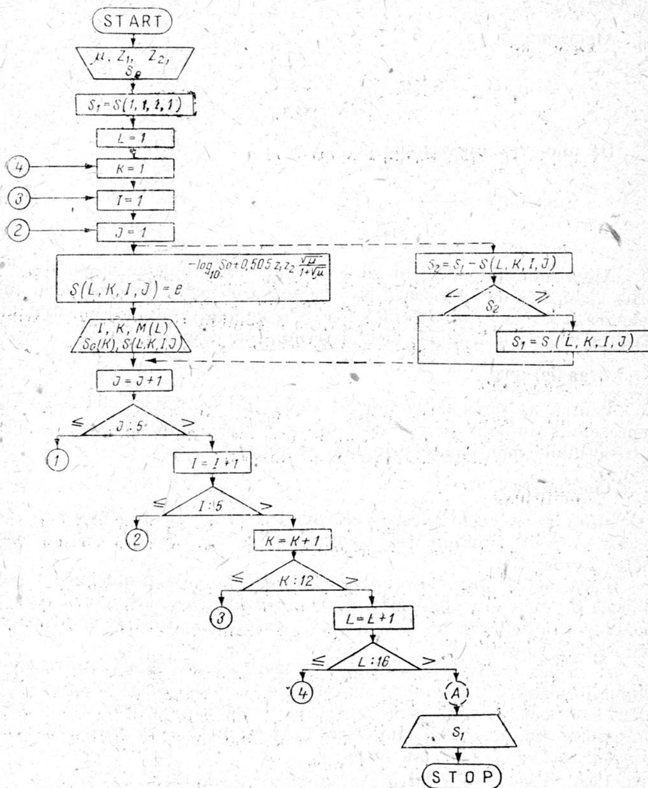
În afară de μ, z_1, z_2 care corespund în program lui $M(L)$, I, și respectiv J și de S minim reprezentat de S_1, restul parametrilor poartă notațiile de mai sus.

Pararmetrii sînt variați între limitele date de problemă cu pași diferiți de unu din două motive. Unul dintre ele constă în faptul că pentru exemplificare nu sînt necesare rezultatele tuturor seturilor de valori date parametrilor.

Al doilea motiv este restricția de memorie utilizabilă, restricție ce obligă la testarea unui număr mai mic de variante. Acest neajuns (cînd apare) se poate elimina prin împărțirea domeniului de variație al unui parametru (sau mai mulți după caz) în subdomenii și rularea programului pentru fiecare domeniu în parte.

Rezultatele alese pentru exemplificare sînt date în soluția 6.4.

5. Să se găsească relațiile de dependență solubilitate — exces de ioni comuni, considerînd un set de valori pentru produsele de solubilitate, pentru valorile coeficienților m și n, precum și pentru concentrațiile ionului în exces.



Organigrama 6.4.

```
        JOB CONSTANT,AN:1978,PN:SENYE
        COMPILE FORTRAN
FORTRAN  STARTED
FORTRAN 00.00                                                  CONSTANT    01/08/78   13.14.32

              REAL M
              DIMENSION S0(12),M(16),S(16,12,5,5)
              READ(105,1)(S0(K),K=1,12),(M(L),L=1,16)
            1 FORMAT(10E8.1/2E8.1/16F5.3)
              WRITE(108,20)(S0(K),K=1,12),(M(L),L=1,16)
           20 FORMAT(2X,12E8.1/2X,16F5.3)
              DO 11 L=1,16
              DO 11 K=1,12
              DO 11 I=1,5
              DO 11 J=1,5
              S(L,K,I,J)=EXP((ALOG10(S0(K))+0,505*I*J*SQRT(M(L))/(1+SQRT(M(L))))
             */ALOG10(2.7128))
              WRITE(108,2)M(L),S0(K),I,K,S(L,K,I,J)
            2 FORMAT(2X,'MIU=',F5.3,2X,'S0=',E8.1,2X,'Z1=',I2,2X,'Z2=',I2,6X,'S=
             *',E15.7)
           11 CONTINUE
              S1=S(1,1,1,1)
              DO 3 L=1,16,4
              DO 3 K=1,12,2
              DO 3 I=1,5
              DO 3 J=1,5
              S2=S1-S(L,K,I,J)
              IF(S2)4,3,3
            4 S1=S(L,K,I,J)
            3 CONTINUE
              WRITE(108,5)S1
            5 FORMAT(10X,'S MIN=',E15.7)
              STOP
              END
   ON 00,00                                                    CONSTANT    01/08/78   13.14.32
```

Programmul 6.4.

```
 .1E-04  .5E-05  .1E-05  .5E-06  .1E-06  .5E-07  .1E-07  .5E-08  .1E-08  .5E-09  .1E-09  .5E-10
 .001 .004 .006 .008 .010 .020 .040 .060 .080 .100 .200 .400 .600 .800 .9001.000
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 1  Z2= 1     S=  .1012513E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 1  Z2= 1     S=  .1049330E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 1  Z2= 1     S=  .1087485E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 1  Z2= 1     S=  .1127028E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 1  Z2= 1     S=  .1168009E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 2  Z2= 1     S=  .1049330E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 2  Z2= 1     S=  .1127028E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 2  Z2= 1     S=  .1210480E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 2  Z2= 1     S=  .1300109E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 2  Z2= 1     S=  .1394374E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 3  Z2= 1     S=  .1087485E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 3  Z2= 1     S=  .1210480E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 3  Z2= 1     S=  .1347383E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 3  Z2= 1     S=  .1499769E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 3  Z2= 1     S=  .1669393E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 4  Z2= 1     S=  .1127028E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 4  Z2= 1     S=  .1300109E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 4  Z2= 1     S=  .1499769E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 4  Z2= 1     S=  .1730093E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 4  Z2= 1     S=  .1995791E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 5  Z2= 1     S=  .1168009E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 5  Z2= 1     S=  .1394374E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 5  Z2= 1     S=  .1669393E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 5  Z2= 1     S=  .1995791E-04
MIU= .001   S0=  .1E-04  Z1= 5  Z2= 1     S=  .2386002E-04
MIU= .001   S0=  .5E-05  Z1= 1  Z2= 2     S=  .5055464E-05
MIU= .001   S0=  .5E-05  Z1= 1  Z2= 2     S=  .5239293E-05
MIU= .001   S0=  .5E-05  Z1= 1  Z2= 2     S=  .5429804E-05
MIU= .001   S0=  .5E-05  Z1= 1  Z2= 2     S=  .5627238E-05
MIU= .001   S0=  .5E-05  Z1= 1  Z2= 2     S=  .5831854E-05
MIU= .001   S0=  .5E-05  Z1= 2  Z2= 2     S=  .5239293E-05
MIU= .001   S0=  .5E-05  Z1= 2  Z2= 2     S=  .5627238E-05
MIU= .001   S0=  .5E-05  Z1= 2  Z2= 2     S=  .6043914E-05
MIU= .001   S0=  .5E-05  Z1= 2  Z2= 2     S=  .6491436E-05
MIU= .001   S0=  .5E-05  Z1= 2  Z2= 2     S=  .6972085E-05
MIU= .001   S0=  .5E-05  Z1= 3  Z2= 2     S=  .5429804E-05
MIU= .001   S0=  .5E-05  Z1= 3  Z2= 2     S=  .6043914E-05
MIU= .001   S0=  .5E-05  Z1= 3  Z2= 2     S=  .6727483E-05
```

Soluţia 6.4.

MIU=	.001	S0=	.5E-05	Z1=	3	Z2=	2	S=	.7488337E-05
MIU=	.001	S0=	.5E-05	Z1=	3	Z2=	2	S=	.8335265E-05
MIU=	.001	S0=	.5E-05	Z1=	4	Z2=	2	S=	.5627238E-05
MIU=	.001	S0=	.5E-05	Z1=	4	Z2=	2	S=	.6491436E-05
MIU=	.001	S0=	.5E-05	Z1=	4	Z2=	2	S=	.7488337E-05
MIU=	.001	S0=	.5E-05	Z1=	4	Z2=	2	S=	.8638362E-05
MIU=	.001	S0=	.5E-05	Z1=	4	Z2=	2	S=	.9964973E-05
MIU=	.001	S0=	.5E-05	Z1=	5	Z2=	2	S=	.5831854E-05
MIU=	.001	S0=	.5E-05	Z1=	5	Z2=	2	S=	.6972085E-05
MIU=	.001	S0=	.5E-05	Z1=	5	Z2=	2	S=	.8335265E-05
MIU=	.001	S0=	.5E-05	Z1=	5	Z2=	2	S=	.9964973E-05
MIU=	.001	S0=	.5E-05	Z1=	5	Z2=	2	S=	.1191331E-04
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	1	Z2=	3	S=	.1007806E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	1	Z2=	3	S=	.1044452E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	1	Z2=	3	S=	.1082430E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	1	Z2=	3	S=	.1121788E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	1	Z2=	3	S=	.1162579E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	2	Z2=	3	S=	.1044452E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	2	Z2=	3	S=	.1121788E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	2	Z2=	3	S=	.1204851E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	2	Z2=	3	S=	.1294065E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	2	Z2=	3	S=	.1389882E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	3	Z2=	3	S=	.1082430E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	3	Z2=	3	S=	.1204851E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	3	Z2=	3	S=	.1341119E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	3	Z2=	3	S=	.1492799E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	3	Z2=	3	S=	.1661630E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	4	Z2=	3	S=	.1121788E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	4	Z2=	3	S=	.1294065E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	4	Z2=	3	S=	.1492799E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	4	Z2=	3	S=	.1722051E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	4	Z2=	3	S=	.1986515E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	5	Z2=	3	S=	.1162579E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	5	Z2=	3	S=	.1389882E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	5	Z2=	3	S=	.1661630E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	5	Z2=	3	S=	.1986515E-05
MIU=	.001	S0=	.1E-05	Z1=	5	Z2=	3	S=	.2374910E-05
MIU=	.001	S0=	.5E-06	Z1=	1	Z2=	4	S=	.5031968E-06
MIU=	.001	S0=	.5E-06	Z1=	1	Z2=	4	S=	.5214936E-06
MIU=	.001	S0=	.5E-06	Z1=	1	Z2=	4	S=	.5404567E-06
MIU=	.001	S0=	.5E-06	Z1=	1	Z2=	4	S=	.5601086E-06

Soluţià 6.4. *(Continuare)*

Modelul matematic al problemei

$$S_A^m = \frac{P_s}{m^m [A^{m-}]^n}; \quad S_B^n = \frac{P_s}{n^n [B^{n+}]^m}.$$

Se dau: m, n = 1 ... 4 (patru valori întregi); $P_s = 10^{-9} \ldots 10^{-21}$ (12 valori); $[A^{m-}] = 10^{-3} \ldots 5$ (16 valori); $[B^{n+}] = 10^{-3} \ldots 5$ (16 valori). Se cer: Valorile lui S_A^m și S_B^n pentru variațiile parametrilor mai sus menționați pe tot domeniul de definiție precizat, precum și valorile S_A^m, S_B^n minime.

Algoritmul

Spre deosebire de programul problemei 4, în acest caz, cele două cicluri de calcul al mărimilor S_A^m, S_B^n și respectiv de calcul al valorilor S_A^m, S_B^n minime, se realizează simultan cu economie de timp de execuție.

Codificarea

S-au notat:	m	prin I	S_A^m minim prin S
	n	prin J	S_B^n minim prin S_2
	$[A^{m-}]$	prin A	
	$[B^{n+}]$	prin B.	

Cu aceste precizări programul pentru rezolvarea acestei probleme este programul 6.5.

Și în acest caz se dau numai cîteva din soluțiile problemei, corespunzătoare unei părți a combinațiilor posibile a parametrilor.

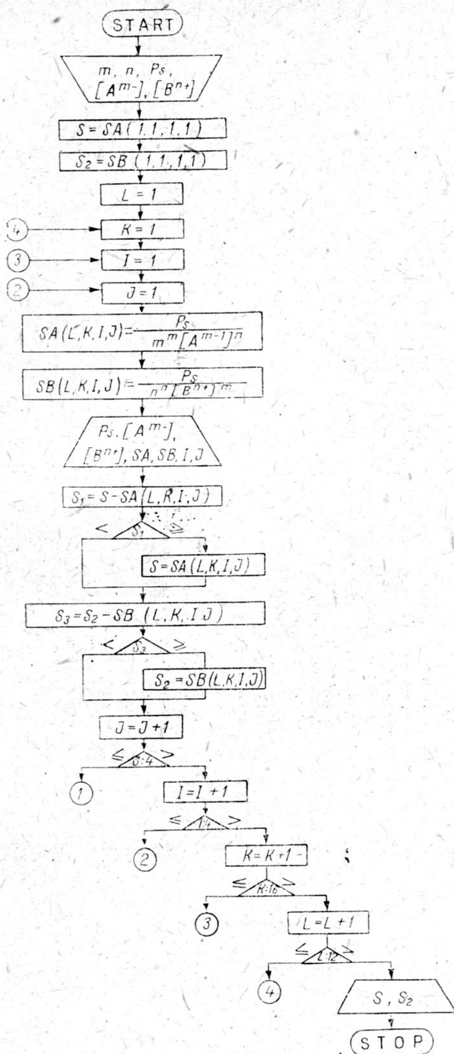
6. Se consideră mai multe precipitate cu produse de solubilitate diferite, ceficienții m și n diferiți, în prezență de oxidanți și reducători ce pot da reacții secundare redox cu ionii precipitatului. Să se calculeze solubilitățile precipitatelor, pentru diverși oxidanți și reducători, în funcție de potențialele standard ale sistemelor redox, în funcție de numărul de electroni schimbați în procesele respective, precum și în funcție de concentrațiile oxidanților și reducătorilor.

Modelul matematic al problemei

$$S^{m+n} = \frac{P_s}{m^m n^n}\left(1 + \frac{[O^{s+}] \cdot 10^{\frac{z(E_2^0 - E_1^0)}{0,059}}}{[O^{(s-z)+}]}\right)$$

Fie $\Delta E = E_2^0 - E_1^0$; $[O^{s+}] + [O^{(s-z)+}] = SO$.

Organigrama



Organigrama 6.5.

```
        JOB CONSTANT,AN:1978,PN:SENYE
        COMPILE FORTRAN
FORTRAN  STARTED
FORTRAN 00.00                                                   CONSTANT   01/08/78  13.22.13

      DIMENSION PS(12),A(16),B(16),SA(12,16,4,4),SB(12,16,4,4)
      READ(105,1)(A(K),K=1,16),(B(K),K=1,16),(PS(L),L=1,12)
    1 FORMAT(16F5.3/16F5.3/10F8.1/2F8.1)
      WRITE(108,20)(PS(L),L=1,12),(A(K),K=1,16),(B(K),K=1,16)
   20 FORMAT(2X,12E8.1/2X,16F5.3/2X,16F5.3)
      S=SA(1,1,1,1)
      S2=SB(1,1,1,1)
      DO 11 L=1,12,3
      DO 11 K=1,16
      DO 11 I=1,4
      DO 11 J=1,4
      SA(L,K,I,J)=PS(L)/(I**I*A(K)**J)
      SB(L,K,I,J)=PS(L)/(J**J*B(K)**I)
      WRITE(108,2)PS(L),A(K),I,J,SA(L,K,I,J),SB(L,K,I,J),B(K)
    2 FORMAT(2X,'PS=',E8.1,2X,'A=',F5.3,2X,'M=',I2,2X,'N=',I2,6X,'SA**M=
     *',E15.7,6X,'SB**M=',E15.7,6X,'B=',F5.3)
      S1=S-SA(L,K,I,J)
      IF(S1)7,7,5
    5 S=SA(L,K,I,J)
    7 S3=S2-SB(L,K,I,J)
      IF(S3)11,11,8
    8 S2=SB(L,K,I,J)
   11 CONTINUE
      WRITE(108,6)S,S2
    6 FORMAT(10X,'SA**M MIN=',E15.7,10X,'SB**M MIN=',E15.7)
      STOP
      END
FORTRAN 00.00                                                   CONSTANT   01/08/78  13.22.13
```

Programul 6.5.

```
 .1E-08  .1E-09  .1E-10  .1E-11  .1E-12  .1E-14  .1E-15  .1E-16  .1E-17  .1E-18  .1E-19  .1E-20
 .001 .005 .010 .050 .100 .5001.0001.5002.0002.5003.0003.5004.0005.000 .050 .010
 .001 .005 .010 .050 .100 .5001.0001.5002.0002.5003.0003.5004.0005.000 .050 .010
PS=  .1E-08  A= .001  M= 1  N= 1   SA**M=  .1000000E-05   SB**M=  .1000000E-05   B= .001
PS=  .1E-08  A= .001  M= 1  N= 2   SA**M=  .1000001E-02   SB**M=  .2500000E-06   B= .001
PS=  .1E-08  A= .001  M= 1  N= 3   SA**M=  .1000001E+01   SB**M=  .3703705E-07   B= .001
PS=  .1E-08  A= .001  M= 1  N= 4   SA**M=  .1000001E+04   SB**M=  .3906251E-08   B= .001
PS=  .1E-08  A= .001  M= 2  N= 1   SA**M=  .2500000E-06   SB**M=  .1000001E-02   B= .001
PS=  .1E-08  A= .001  M= 2  N= 2   SA**M=  .2500003E-03   SB**M=  .2500003E-03   B= .001
PS=  .1E-08  A= .001  M= 2  N= 3   SA**M=  .2500002E+00   SB**M=  .3703708E-04   B= .001
PS=  .1E-08  A= .001  M= 2  N= 4   SA**M=  .2500004E+03   SB**M=  .3906252E-05   B= .001
PS=  .1E-08  A= .001  M= 3  N= 1   SA**M=  .3703705E-07   SB**M=  .1000001E+01   B= .001
PS=  .1E-08  A= .001  M= 3  N= 2   SA**M=  .3703708E-04   SB**M=  .2500002E+00   B= .001
PS=  .1E-08  A= .001  M= 3  N= 3   SA**M=  .3703707E-01   SB**M=  .3703707E-01   B= .001
PS=  .1E-08  A= .001  M= 3  N= 4   SA**M=  .3703709E+02   SB**M=  .3906254E-02   B= .001
PS=  .1E-08  A= .001  M= 4  N= 1   SA**M=  .3906251E-08   SB**M=  .1000001E+04   B= .001
PS=  .1E-08  A= .001  M= 4  N= 2   SA**M=  .3906252E-05   SB**M=  .2500004E+03   B= .001
PS=  .1E-08  A= .001  M= 4  N= 3   SA**M=  .3906254E-02   SB**M=  .3703709E+02   B= .001
PS=  .1E-08  A= .001  M= 4  N= 4   SA**M=  .3906256E+01   SB**M=  .3906256E+01   B= .001
PS=  .1E-08  A= .005  M= 1  N= 1   SA**M=  .2000000E-06   SB**M=  .2000000E-06   B= .005
PS=  .1E-08  A= .005  M= 1  N= 2   SA**M=  .4000003E-04   SB**M=  .5000001E-07   B= .005
PS=  .1E-08  A= .005  M= 1  N= 3   SA**M=  .8000009E-02   SB**M=  .7407412E-08   B= .005
PS=  .1E-08  A= .005  M= 1  N= 4   SA**M=  .1600002E+01   SB**M=  .7812502E-09   B= .005
PS=  .1E-08  A= .005  M= 2  N= 1   SA**M=  .5000001E-07   SB**M=  .4000003E-04   B= .005
PS=  .1E-08  A= .005  M= 2  N= 2   SA**M=  .1000001E-04   SB**M=  .1000001E-04   B= .005
PS=  .1E-08  A= .005  M= 2  N= 3   SA**M=  .2000002E-02   SB**M=  .1481482E-05   B= .005
PS=  .1E-08  A= .005  M= 2  N= 4   SA**M=  .4000006E+00   SB**M=  .1562501E-06   B= .005
PS=  .1E-08  A= .005  M= 3  N= 1   SA**M=  .7407412E-08   SB**M=  .8000009E-02   B= .005
PS=  .1E-08  A= .005  M= 3  N= 2   SA**M=  .1481482E-05   SB**M=  .2000002E-02   B= .005
PS=  .1E-08  A= .005  M= 3  N= 3   SA**M=  .2962968E-03   SB**M=  .2962968E-03   B= .005
PS=  .1E-08  A= .005  M= 3  N= 4   SA**M=  .5925936E-01   SB**M=  .3125003E-04   B= .005
PS=  .1E-08  A= .005  M= 4  N= 1   SA**M=  .7812502E-09   SB**M=  .1600002E+01   B= .005
PS=  .1E-08  A= .005  M= 4  N= 2   SA**M=  .1562501E-06   SB**M=  .4000006E+00   B= .005
PS=  .1E-08  A= .005  M= 4  N= 3   SA**M=  .3125003E-04   SB**M=  .5925936E-01   B= .005
PS=  .1E-08  A= .005  M= 4  N= 4   SA**M=  .6250009E-02   SB**M=  .6250009E-02   B= .005
PS=  .1E-08  A= .010  M= 1  N= 1   SA**M=  .9990997E-07   SB**M=  .0999997E-07   B= .010
PS=  .1E-08  A= .010  M= 1  N= 2   SA**M=  .9990999E-05   SB**M=  .2500000E-07   B= .010
PS=  .1E-08  A= .010  M= 1  N= 3   SA**M=  .9990997E-03   SB**M=  .3703703E-08   B= .010
PS=  .1E-08  A= .010  M= 1  N= 4   SA**M=  .9990996E-01   SB**M=  .3906249E-09   B= .010
PS=  .1E-08  A= .010  M= 2  N= 1   SA**M=  .2500000E-07   SB**M=  .0999999E-05   B= .010
PS=  .1E-08  A= .010  M= 2  N= 2   SA**M=  .2500000E-05   SB**M=  .2500000E-05   B= .010
PS=  .1E-08  A= .010  M= 2  N= 3   SA**M=  .2500000E-03   SB**M=  .3703703E-06   B= .010
PS=  .1E-08  A= .010  M= 2  N= 4   SA**M=  .2490999E-01   SB**M=  .3906250E-07   B= .010
PS=  .1E-08  A= .010  M= 3  N= 1   SA**M=  .3703703E-08   SB**M=  .0999997E-03   B= .010
PS=  .1E-08  A= .010  M= 3  N= 2   SA**M=  .3703703E-06   SB**M=  .2500000E-03   B= .010
```

Soluţia 6.5.

pS= .1E-08	A= .010	M= 3	N= 3	SA**M= .3703704E-04	SB**M= .3703704E-04	B= .010
pS= .1E-08	A= .010	M= 3	N= 4	SA**M= .3703703E-02	SB**M= .3906249E-05	B= .010
pS= .1E-08	A= .010	M= 4	N= 1	SA**M= .3906249E-09	SB**M= .9999996E-01	B= .010
pS= .1E-08	A= .010	M= 4	N= 2	SA**M= .3906250E-07	SB**M= .2499999E-01	B= .010
pS= .1E-08	A= .010	M= 4	N= 3	SA**M= .3906249E-05	SB**M= .3703703E-02	B= .010
pS= .1E-08	A= .010	M= 4	N= 4	SA**M= .3906249E-03	SB**M= .3906249E-03	B= .010
pS= .1E-08	A= .050	M= 1	N= 1	SA**M= .2000000E-07	SB**M= .2000000E-07	B= .050
pS= .1E-08	A= .050	M= 1	N= 2	SA**M= .4000000E-06	SB**M= .5000000E-08	B= .050
pS= .1E-08	A= .050	M= 1	N= 3	SA**M= .8000000E-05	SB**M= .7407406E-09	B= .050
pS= .1E-08	A= .050	M= 1	N= 4	SA**M= .1600000E-03	SB**M= .7812501E-10	B= .050
pS= .1E-08	A= .050	M= 2	N= 1	SA**M= .5000000E-08	SB**M= .4000000E-06	B= .050
pS= .1E-08	A= .050	M= 2	N= 2	SA**M= .9999997E-07	SB**M= .9999997E-07	B= .050
pS= .1E-08	A= .050	M= 2	N= 3	SA**M= .2000000E-05	SB**M= .1481482E-07	B= .050
pS= .1E-08	A= .050	M= 2	N= 4	SA**M= .4000000E-04	SB**M= .1562500E-08	B= .050
pS= .1E-08	A= .050	M= 3	N= 1	SA**M= .7407406E-09	SB**M= .8000000E-05	B= .050
pS= .1E-08	A= .050	M= 3	N= 2	SA**M= .1481482E-07	SB**M= .2000000E-05	B= .050
pS= .1E-08	A= .050	M= 3	N= 3	SA**M= .2962963E-06	SB**M= .2962963E-06	B= .050
pS= .1E-08	A= .050	M= 3	N= 4	SA**M= .5925926E-05	SB**M= .3125000E-07	B= .050
pS= .1E-08	A= .050	M= 4	N= 1	SA**M= .7812501E-10	SB**M= .1600000E-03	B= .050
pS= .1E-08	A= .050	M= 4	N= 2	SA**M= .1562500E-08	SB**M= .4000000E-04	B= .050
pS= .1E-08	A= .050	M= 4	N= 3	SA**M= .3125000E-07	SB**M= .5925926E-05	B= .050
pS= .1E-08	A= .050	M= 4	N= 4	SA**M= .6249999E-06	SB**M= .6249999E-06	B= .050
pS= .1E-08	A= .100	M= 1	N= 1	SA**M= .9999997E-08	SB**M= .9999997E-08	B= .100
pS= .1E-08	A= .100	M= 1	N= 2	SA**M= .9999997E-07	SB**M= .2500000E-08	B= .100
pS= .1E-08	A= .100	M= 1	N= 3	SA**M= .9999994E-06	SB**M= .3703704E-09	B= .100
pS= .1E-08	A= .100	M= 1	N= 4	SA**M= .9999999E-05	SB**M= .3906249E-10	B= .100
pS= .1E-08	A= .100	M= 2	N= 1	SA**M= .2500000E-08	SB**M= .9999997E-07	B= .100
pS= .1E-08	A= .100	M= 2	N= 2	SA**M= .2500000E-07	SB**M= .2500000E-07	B= .100
pS= .1E-08	A= .100	M= 2	N= 3	SA**M= .2500000E-06	SB**M= .3703703E-08	B= .100
pS= .1E-08	A= .100	M= 2	N= 4	SA**M= .2500000E-05	SB**M= .3906249E-09	B= .100
pS= .1E-08	A= .100	M= 3	N= 1	SA**M= .3703704E-09	SB**M= .9999994E-06	B= .100
pS= .1E-08	A= .100	M= 3	N= 2	SA**M= .3703703E-08	SB**M= .2500000E-06	B= .100
pS= .1E-08	A= .100	M= 3	N= 3	SA**M= .3703703E-07	SB**M= .3703703E-07	B= .100
pS= .1E-08	A= .100	M= 3	N= 4	SA**M= .3703703E-06	SB**M= .3906248E-08	B= .100
pS= .1E-08	A= .100	M= 4	N= 1	SA**M= .3906249E-10	SB**M= .9999999E-05	B= .100
pS= .1E-08	A= .100	M= 4	N= 2	SA**M= .3906249E-09	SB**M= .2500000E-05	B= .100
pS= .1E-08	A= .100	M= 4	N= 3	SA**M= .3906248E-08	SB**M= .3703703E-06	B= .100
pS= .1E-08	A= .100	M= 4	N= 4	SA**M= .3906250E-07	SB**M= .3906250E-07	B= .100
pS= .1E-08	A= .500	M= 1	N= 1	SA**M= .2000000E-08	SB**M= .2000000E-08	B= .500
pS= .1E-08	A= .500	M= 1	N= 2	SA**M= .4000000E-08	SB**M= .5000000E-09	B= .500
pS= .1E-08	A= .500	M= 1	N= 3	SA**M= .8000001E-08	SB**M= .7407408E-10	B= .500
pS= .1E-08	A= .500	M= 1	N= 4	SA**M= .1600000E-07	SB**M= .7812501E-11	B= .500
pS= .1E-08	A= .500	M= 2	N= 1	SA**M= .5000000E-09	SB**M= .4000000E-08	B= .500

Soluția 6.5. *(continuare)*

Se dau: m, $n = 1 \dots 4$ (cîte 4 valori întregi fiecare); $P_s = 10^{-9} \dots 10^{-21}$ (12 valori); $z = 1 \dots 4$ (4 valori întregi); $\Delta E = 0{,}1 \dots 1$ (10 valori); $[O^{s+}] = 10^{-4} \dots 4$ (10 valori); $SO = 10^{-4} \dots 4$ (10 valori).

Se cer: valorile lui S_1^{m+n} şi S_2^{m+n}.

Algoritmul

Trebuie specificat faptul că algoritmul de calcul al problemei prezentate mai sus nu este, în mare, diferit de cel al problemelor precedente. Fără a modifica prea mult algoritmul, relaţia de mai sus se poate calcula în etape:

Etapa 1 $\quad A_1 = 10^{\frac{z\,(E_2^0 - E_1^0)}{0{,}059}}$

Etapa 2 $\quad A_2 = 1 + \frac{[O^{s+}] \cdot A_1}{[O^{(s-z)+}]}$

Etapa 3 $\quad A_3 = \frac{P_s}{m^m n^n}$

Etapa 4 $\quad S_1^{m+n} = A_3 \cdot A_2.$

Deoarece calculele de mai sus pot fi realizate într-o singură relaţie s-a procedat în consecinţă. Există însă probleme în care acest lucru nu este posibil, calculele fiind foarte laborioase. În aceste cazuri se va proceda la calcului soluţiei în etape ca în exemplul prezentat.

Organigrama

Se consideră oportună redarea numai a unei părţi din organigramă. Începutul şi sfîrşitul organigramei poate fi realizat cu uşurinţă.

Codificarea

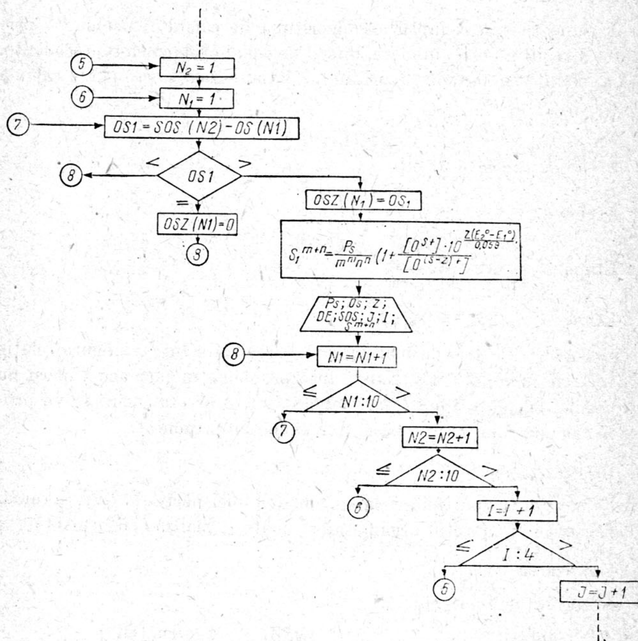
Notaţiile utilizate sînt:

I	pentru	m	O*SZ*	pentru	$[O^{s+}]$
J	pentru	n	*SOS*	pentru	*S*O (a se vedea I)
DE	pentru	ΔE	O*SZ*	pentru	$[O^{(s-z)+}]$

S pentru S^{m+n}.

Programul este următorul:

O parte dintre rezultate sînt prezentate în soluţia 6.6.



Organigrama 6.6.

```
         JOB CONSTANT,AN:1978,PN:SENYE
         COMPILE FORTRAN
FORTRAN  STARTED
FORTRAN 00.00                                                  CONSTANT    02/08/78  12.54.53

      INTEGER Z
      DIMENSION PS(12),OS(10),Z(4),DE(10),OSZ(10),SOS(10),S1(10)
      READ(105,1)(OS(N1),N1=1,10),(Z(L),L=1,4),(DE(M),M=1,10),(SOS(N2),N
     *2=1,10),(PS(K),K=1,12)
    1 FORMAT(10F6.4,4I5/10F3.1/10F6.4/10E8.1/2E8.1)
      WRITE(108,20)(PS(K),K=1,12),(OS(N1),N1=1,10),(Z(L),L=1,4),(DE(M),M
     *=1,10),(SOS(N2),N2=1,10)
   20 FORMAT(2X,12E8.1/2X,10F6.4,2X,4I5/2X,10F3.1,2X,10F6.4)
      DO 11 K=1,12,6
      DO 11 L=1,4,2
      DO 11 M=1,10,5
      DO 11 J=1,4
      DO 11 I=1,4
      DO 11 N2=1,10,2
      DO 8 N1=1,10
      OS1=SOS(N2)-OS(N1)
      IF(OS1)8,3,4
    3 OSZ(N1)=0.
      GO TO 8
    4 OSZ(N1)=OS1
      S1(N1)=PS(K)/(I**I*J**J)*(1+OS(N1)*10**(Z(L)*DE(M)/0.059)/OSZ(N1))
     ***J
      WRITE(108,2)PS(K),Z(L),DE(M),J,I,OS(N1),S1(N1),SOS(N2)
    2 FORMAT(2X,'PS=',E8.1,2X,'Z=',I2,2X,'DE=',F3.1,2X,'J=',I2,2X,'I=',I
     *2,2X,'OS=',F6.4,6X,'S1**(M+N)=',E15.7,9X,'SUMA OS=',F5.2)
    8 CONTINUE
   11 CONTINUE
      STOP
      END
FORTRAN 00.00                                                  CONSTANT    02/08/78  12.54.53
```

Programul 6.6.

```
 .1E-08  .1E-09  .1E-10  .1E-11  .1E-12  .1E-14  .1E-15  .1E-16  .1E-17  .1E-18  .1E-19  .1E-20
 .0001 .0010 .0100 .1000 .50001.00001.50002.00003.00004.0000          1     2     3     4
 .1 .2 .3 .4 .5 .6 .7 .8 .91.0     .0001 .0010 .0100 .1000 .50001.00001.50002.00003.00004.0000
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS= .0001      S1**(M*N)=  .1500357E-08      SUMA OS=  .01
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS= .0010      S1**(M*N)=  .6503921E-08      SUMA OS=  .01
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS= .0001      S1**(M*N)=  .1009909E-08      SUMA OS=  .50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS= .0010      S1**(M*N)=  .1099269E-08      SUMA OS=  .50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS= .0100      S1**(M*N)=  .2010924E-08      SUMA OS=  .50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS= .1000      S1**(M*N)=  .1338383E-07      SUMA OS=  .50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS= .0001      S1**(M*N)=  .1003303E-08      SUMA OS= 1.50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS= .0010      S1**(M*N)=  .1033046E-08      SUMA OS= 1.50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS= .0100      S1**(M*N)=  .1332452E-08      SUMA OS= 1.50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS= .1000      S1**(M*N)=  .4538236E-08      SUMA OS= 1.50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS= .5000      S1**(M*N)=  .2576765E-07      SUMA OS= 1.50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS=1.0000      S1**(M*N)=  .1000706E-06      SUMA OS= 1.50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS= .0001      S1**(M*N)=  .1001651E-08      SUMA OS= 3.00
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS= .0010      S1**(M*N)=  .1016518E-08      SUMA OS= 3.00
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS= .0100      S1**(M*N)=  .1165670E-08      SUMA OS= 3.00
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS= .1000      S1**(M*N)=  .2708115E-08      SUMA OS= 3.00
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS= .5000      S1**(M*N)=  .1090706E-07      SUMA OS= 3.00
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS=1.0000      S1**(M*N)=  .2576765E-07      SUMA OS= 3.00
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS=1.5000      S1**(M*N)=  .5053531E-07      SUMA OS= 3.00
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 1  OS=2.0000      S1**(M*N)=  .1000706E-06      SUMA OS= 3.00
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS= .0001      S1**(M*N)=  .3750891E-09      SUMA OS=  .01
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS= .0010      S1**(M*N)=  .1625980E-08      SUMA OS=  .01
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS= .0001      S1**(M*N)=  .2524772E-09      SUMA OS=  .50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS= .0010      S1**(M*N)=  .2748171E-09      SUMA OS=  .50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS= .0100      S1**(M*N)=  .5027310E-09      SUMA OS=  .50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS= .1000      S1**(M*N)=  .3345958E-08      SUMA OS=  .50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS= .0001      S1**(M*N)=  .2508256E-09      SUMA OS= 1.50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS= .0010      S1**(M*N)=  .2582614E-09      SUMA OS= 1.50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS= .0100      S1**(M*N)=  .3331129E-09      SUMA OS= 1.50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS= .1000      S1**(M*N)=  .1134559E-08      SUMA OS= 1.50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS= .5000      S1**(M*N)=  .6441912E-08      SUMA OS= 1.50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS=1.0000      S1**(M*N)=  .2501766E-07      SUMA OS= 1.50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS= .0001      S1**(M*N)=  .2504126E-09      SUMA OS= 3.00
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS= .0010      S1**(M*N)=  .2541294E-09      SUMA OS= 3.00
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS= .0100      S1**(M*N)=  .2914176E-09      SUMA OS= 3.00
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS= .1000      S1**(M*N)=  .6770287E-09      SUMA OS= 3.00
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS= .5000      S1**(M*N)=  .2726765E-08      SUMA OS= 3.00
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS=1.0000      S1**(M*N)=  .6441912E-08      SUMA OS= 3.00
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS=1.5000      S1**(M*N)=  .1263383E-07      SUMA OS= 3.00
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 2  OS=2.0000      S1**(M*N)=  .2501766E-07      SUMA OS= 3.00
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 3  OS= .0001      S1**(M*N)=  .5556876E-10      SUMA OS=  .01
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 3  OS= .0010      S1**(M*N)=  .2408860E-09      SUMA OS=  .01
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 3  OS= .0001      S1**(M*N)=  .3740402E-10      SUMA OS=  .50
PS=  .1E-08  Z= 1  DE= .1  J= 1  I= 3  OS= .0010      S1**(M*N)=  .4071365E-10      SUMA OS=  .50
```

Soluţia 6.6.

PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 3	OS= .0100	S1**(M*N)= .7442867E-10	SUMA OS= .50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 3	OS= .1000	S1**(M*N)= .4956975E-09	SUMA OS= .50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 3	OS= .0001	S1**(M*N)= .3715935E-10	SUMA OS= 1.50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 3	OS= .0010	S1**(M*N)= .3826095E-10	SUMA OS= 1.50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 3	OS= .0100	S1**(M*N)= .4935007E-10	SUMA OS= 1.50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 3	OS= .1000	S1**(M*N)= .1680829E-09	SUMA OS= 1.50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 3	OS= .5000	S1**(M*N)= .9543575E-09	SUMA OS= 1.50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 3	OS=1.0000	S1**(M*N)= .3706319E-08	SUMA OS= 1.50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 3	OS= .0001	S1**(M*N)= .3709817E-10	SUMA OS= 3.00
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 3	OS= .0010	S1**(M*N)= .3764880E-10	SUMA OS= 3.00
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 3	OS= .0100	S1**(M*N)= .4317298E-10	SUMA OS= 3.00
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 3	OS= .1000	S1**(M*N)= .1003005E-09	SUMA OS= 3.00
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 3	OS= .5000	S1**(M*N)= .4039653E-09	SUMA OS= 3.00
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 3	OS=1.0000	S1**(M*N)= .9543575E-09	SUMA OS= 3.00
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 3	OS=1.5000	S1**(M*N)= .1871678E-08	SUMA OS= 3.00
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 3	OS=2.0000	S1**(M*N)= .3706319E-08	SUMA OS= 3.00
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS= .0001	S1**(M*N)= .5860768E-11	SUMA OS= .01
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS= .0010	S1**(M*N)= .2540594E-10	SUMA OS= .01
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS= .0001	S1**(M*N)= .3944955E-11	SUMA OS= .50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS= .0010	S1**(M*N)= .4294019E-11	SUMA OS= .50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS= .0100	S1**(M*N)= .7855173E-11	SUMA OS= .50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS= .1000	S1**(M*N)= .5228058E-10	SUMA OS= .50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS= .0001	S1**(M*N)= .3919151E-11	SUMA OS= 1.50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS= .0010	S1**(M*N)= .4035335E-11	SUMA OS= 1.50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS= .0100	S1**(M*N)= .5204890E-11	SUMA OS= 1.50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS= .1000	S1**(M*N)= .1772749E-10	SUMA OS= 1.50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS= .5000	S1**(M*N)= .1006549E-09	SUMA OS= 1.50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS=1.0000	S1**(M*N)= .3909009E-09	SUMA OS= 1.50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS= .0001	S1**(M*N)= .3912698E-11	SUMA OS= 3.00
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS= .0010	S1**(M*N)= .3970772E-11	SUMA OS= 3.00
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS= .0100	S1**(M*N)= .4553400E-11	SUMA OS= 3.00
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS= .1000	S1**(M*N)= .1057857E-10	SUMA OS= 3.00
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS= .5000	S1**(M*N)= .4260571E-10	SUMA OS= 3.00
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS=1.0000	S1**(M*N)= .1006549E-09	SUMA OS= 3.00
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS=1.5000	S1**(M*N)= .1974036E-09	SUMA OS= 3.00
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 1	I= 4	OS=2.0000	S1**(M*N)= .3909009E-09	SUMA OS= 3.00
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 2	I= 1	OS= .0001	S1**(M*N)= .5627674E-09	SUMA OS= .01
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 2	I= 1	OS= .0010	S1**(M*N)= .1057525E-07	SUMA OS= .01
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 2	I= 1	OS= .0001	S1**(M*N)= .2549785E-09	SUMA OS= .50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 2	I= 1	OS= .0010	S1**(M*N)= .3020979E-09	SUMA OS= .50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 2	I= 1	OS= .0100	S1**(M*N)= .1010954E-08	SUMA OS= .50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 2	I= 1	OS= .1000	S1**(M*N)= .4478172E-07	SUMA OS= .50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 2	I= 1	OS= .0001	S1**(M*N)= .2516538E-09	SUMA OS= 1.50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 2	I= 1	OS= .0010	S1**(M*N)= .2667957E-09	SUMA OS= 1.50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 2	I= 1	OS= .0100	S1**(M*N)= .4438570E-09	SUMA OS= 1.50
PS= .1E-08	Z= 1	DE= .1	J= 2	I= 1	OS= .1000	S1**(M*N)= .5148808E-08	SUMA OS= 1.50

Soluția 6.8. *(continuare)*

7. Se dă un set de valori obținute la determinarea componenților într-o analiză. Să se prezinte maximum de informații ce pot fi furnizate pe baza valorilor date (medie, eroare medie, eroare medie pătratică, eroare medie pătratică a mediilor, limita de certidudine) pentru două probabilități.

Modelul matematic al problemei

$$\overline{X} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} X_i}{n} \qquad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} |X_i - \overline{X}|^2}{n-1}}$$

$$d = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} |X_i - \overline{X}|}{n} \qquad s_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} |X_i - \overline{X}|^2}{n(n-1)}}$$

$$\overline{X} - ts_m < \mu < \overline{X} + ts_m.$$

Se dau: X_i cu $i = 1, \dots n$; $n = 7, 11, 21$; t_{95}, t_{99} pentru fiecare valoare a lui n.

Se cere: $\overline{X}$, d, s, s_m, T_1 și T_2 unde cu T_1 și T_2 s-au notat sumele algebrice $\overline{X} - ts_m$ respectiv $\overline{X} + ts_m$.

Algoritmul

Algoritmul calculează relațiile de mai sus pentru fiecare valoare a lui n cu un ciclu global, avînd, de asemenea, două cicluri pentru calculul lui $\overline{X}$ și respectiv $\sum_{i=1}^{i=n} |X_i - \overline{X}|^2$.

Codificarea

Acest program prezintă un interes deosebit prin faptul că eliberează de un volum mare de muncă (n este în general mare) chimistul analist.

S-au făcut următoarele notații:

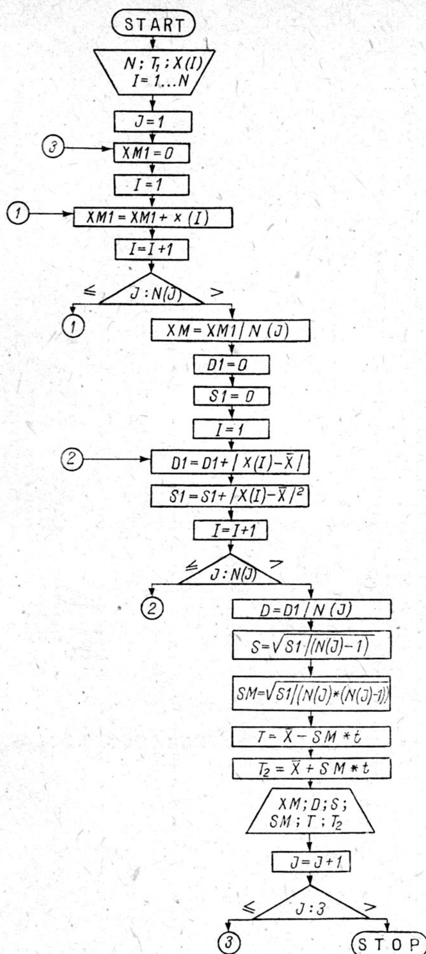
XM 1 pentru $\sum_i$ — $D1$ pentru $\sum_i |X_i - \overline{X}|$

T1 pentru t — $S1$ pentru $\sum_i |X_i - \overline{X}|^2$.

Rezultatele pentru cele 3 valori ale lui n sînt date în soluția 6.7.

8. Să se traseze curba de titrare a unui acid slab HA, titrat cu o bază tare BOH. Să se calculeze panta curbei la variația titrantului și să se găsească valoarea ei minimă.

Organigrama



Organigrama 6.7.

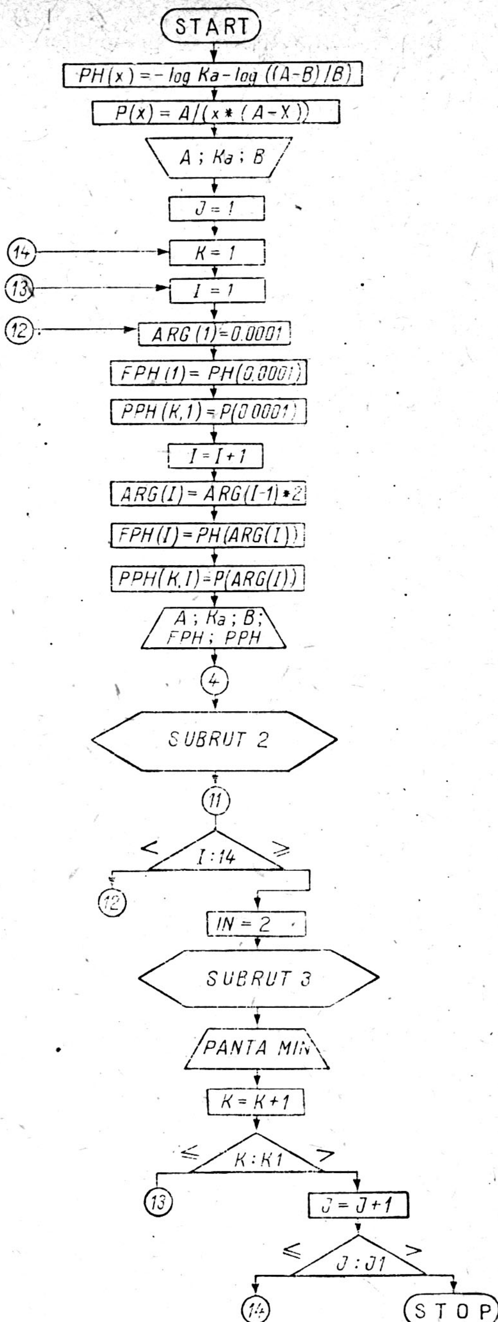
```
        JOB CONSTANT,AN:1978,PN:SENYE
        COMPILE FORTRAN
FORTRAN  STARTED
FORTRAN 00,00                                                    CONSTANT    01/08/78  13.11.05

              DIMENSION N(3),T(2),T1(3,2),X(21),D(2),T2(2)
              READ(105,1)(N(J),J=1,3),((T1(J,K),K=1,2),J=1,3),(X(I),I=1,21),(D(K
             *),K=1,2)
            1 FORMAT(3I3,6F5.2,8F5.2/15F5.2)
              WRITE(108,12)(N(J),J=1,3),((T1(J,K),K=1,2),J=1,3),(X(I),I=1,21),(D(
             *(K),K=1,2)
           12 FORMAT(10X,3I3,10X,6(1X,F5.2)/6X,21(1X,F5.2)/10X,2(1X,F5.2))
              DO 8 J=1,3
              XM1=0.
              N1=N(J)
              DO 2 I=1,N1
            2 XM1=XM1+X(I)
              XM=XM1/N1
              D1=0.
              S1=0.
              DO 3 I=1,N1
              D1=D1+ABS(X(I)-XM)
            3 S1=S1+(ABS(X(I)-XM))**2
              D2=D1/N1
              S=SQRT(S1/(N1-1))
              SM=SQRT(S1/(N1*(N1-1)))
              WRITE(108,20)XM,D2,S,SM
           20 FORMAT(1X,'VAL.MED=',F5.2,2X,'EROARE MED=',F6.3,2X,'EROARE MED PAT
             *RATICA=',F6.3,2X,'EROARE MED PATRATICA A MEDIILOR=',F9.2)
              IF(N1-21)4,5,4
            4 IF(N1-11)6,5,6
            6 IF(N1-7)7,5,7
            5 DO 10 K=1,2
              T(K)=XM-SM*T1(J,K)
              T2(K)=XM+SM*T1(J,K)
              WRITE(108,11)T(K),T2(K),D(K)
           11 FORMAT(10X,'MIU APARTINE INTERV.',2X,E9.2,1X,'-',1X,F9.2,6X,'PROBA
             *BILITATE=',F5.2)
           10 CONTINUE
            8 CONTINUE
              GO TO 9
            7 WRITE(108,19)
           19 FORMAT(10X,'EROARE')
            9 STOP
              END
FORTRAN 00,00                                                    CONSTANT    01/08/78  13.11.05
```

Programul 6.7.

Soluția 6.7.

```
      21 11  7             2.09  2.85  2.23  3.17  2.45  3.71
 10.10 10.30 10.20  9.70  9.80  9.90  9.92 10.40  9.70 10.00  9.78 10.15 10.25 10.19 10.32 10.04 10.21 10.08  9.84  9.88  9.81
       .95   .99
VAL.MED=10.03  EROARE MED=  .181  EROARE MED PATRATICA=  .210  EROARE MED PATRATICA A MEDIILOR=  .46E-01
       MIU APARTINE INTERV.   .99E+01 -  .10E+02      PROBABILITATE=  .05
       MIU APARTINE INTERV.   .99E+01 -  .10E+02      PROBABILITATE=  .00
VAL.MED= 9.99  EROARE MED=  .193  EROARE MED PATRATICA=  .235  EROARE MED PATRATICA A MEDIILOR=  .71E-01
       MIU APARTINE INTERV.   .98E+01 -  .10E+02      PROBABILITATE=  .05
       MIU APARTINE INTERV.   .98E+01 -  .10E+02      PROBABILITATE=  .00
VAL.MED= 9.99  EROARE MED=  .181  EROARE MED PATRATICA=  .218  EROARE MED PATRATICA A MEDIILOR=  .82E-01
       MIU APARTINE INTERV.   .98E+01 -  .10E+02      PROBABILITATE=  .05
       MIU APARTINE INTERV.   .97E+01 -  .10E+02      PROBABILITATE=  .00
.STOP.
```



Organigrama 6.8.

Modelul matematic al problemei

$[HA] = \frac{a}{v} - \frac{b}{v}$ $[A^-] = \frac{b}{v}$

$[H^+] = Ka \frac{[HA]}{[A^-]}$ $pH = -\log [H^+]$.

Se dau: $a = 10^{-4} \dots 2$ (6 valori); $Ka = 10^{-5} \dots 10^{-11}$ (7 valori); $b = 10^{-4} \dots 2$ (15 valori).

Se cer: pH pentru a, Ka și b luînd valorile date mai sus; graficul lui pH pentru un set de valori atribuite lui a și Ka și de asemenea, valoarea minimă a pantei pentru valorile lui pH cuprinse în grafic.

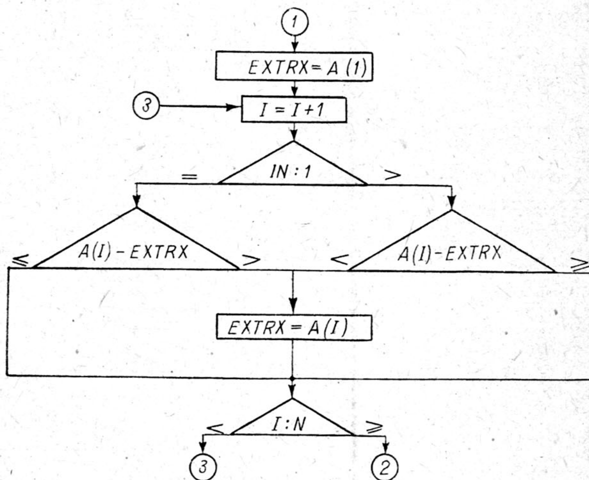
Algoritmul

Dacă se fac înlocuirile în relația care dă $[H^+]$ se va obține:

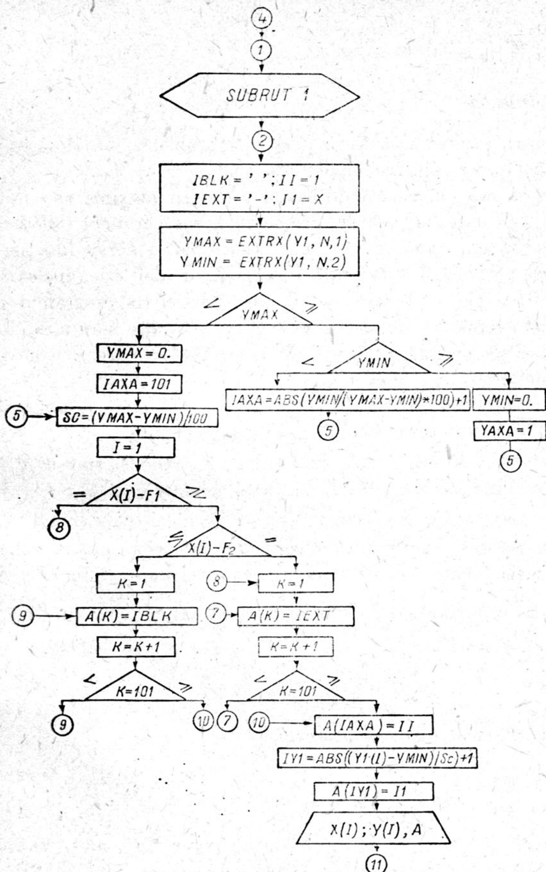
$$[H^+] = Ka \frac{a-b}{b}.$$

Rezultă pentru pH formula:

$$pH = -\log Ka - \log \frac{a-b}{b}.$$



Subrutina 1.



4
1
SUBRUT 1
2
IBLK = ' '; II = 1
IEXT = '-'; I1 = X
YMAX = EXTRX(Y1, N,1)
YMIN = EXTRX(Y1, N,2)
YMAX
YMAX = 0.
IAXA = 101
YMIN
IAXA = ABS(YMIN/(YMAX-YMIN)*100)+1
YMIN=0.
YAXA = 1
5
SC=(YMAX-YMIN)/100
I = 1
X(I)-F1
8
X(I)-F2
K = 1
K = 1
9
A(K) = IBLK
7
A(K) = IEXT
K = K+1
K = K+1
K=101
K=101
10
A(IAXA) = II
IY1 = ABS((Y1(I)-YMIN)/Sc)+1
A(IY1) = I1
X(I); Y(I), A
11

Subrutina 2.

Panta curbei se obține prin derivarea în raport cu b a funcției pH (b):

$$\frac{dpH}{db} = \frac{a}{b(a-b)} .$$

Codificarea

Pentru rezolvarea tuturor punctelor problemei se folosește programul următor ce conține două subrutine.

Prima este subrutina de calcul a valorii maxime sau minime, a unei funcții date, iar cea de a doua realizează graficul funcției date.

Programul, după ce calculează și listează valorile funcției pentru variațiile parametrilor dați pe tot domeniul de definiție, apelează subrutina a doua pentru trasarea graficului funcției (în programul propriu-zis pentru economie de spațiu și timp de execuție s-au ales, aleatoriu, un singur set de valori ale parametrilor pentru care se trasează graficul funcției).

În continuare folosind o variantă pentru funcții de două variabile se calculează valoarea minimă a pantei graficului.

Datorită folosirii funcțiilor formulă, variabilele sînt ușor identificabile, nefiind necesare explicații suplimentare.

S-a ales pentru exemplificare un set de valori pentru A și Ka realizîndu-se listarea și graficul funcției pentru B variind pe tot domeniul lui de definiție. Pentru acest caz s-a calculat și panta minimă.

9. Să se reprezinte polarograma undei catodice, $i = f(E)$ și a funcției logaritmice: $\log \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}} = \frac{z}{0{,}059}(E^\circ - E)$. Să se calculeze valoarea pantei.

Modelul matematic al problemei

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{z} \log \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} .$$

Se dau: $E^\circ = -1; \ldots; 1,5$ (15 valori); $i_d = 10, \ldots 150$ (30 valori);
$E = -1; \ldots; 1{,}5$ (15 valori); $z = 1, \ldots 5$ (5 valori).

Se cer: graficul și listarea valorilor funcției $i = f(E)$, graficul funcției $\log \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}}$, avînd ca variabilă pe E, precum și panta acestei funcții.

```
JOB,CONSTANT,AN:1978,PN:SENYE
COMPILE FORTRAN
FORTRAN STARTED
FORTRAN 00.00                                          CONSTANT    10/08/78  15.19.45

            REAL FUNCTION EXTRX(A,N,IN)
            DIMENSION A(N)
            EXTRX=A(1)
            DO 1 I=2,N
            GO TO (3,4)IN
          4 IF(A(I)-EXTRX)2,1,1
          3 IF(A(I)-EXTRX)1,1,2
          2 EXTRX=A(I)
          1 CONTINUE
            RETURN
            END
FORTRAN 00.00                                          CONSTANT    10/08/78  15.19.50

            SUBROUTINE SENYE(X,Y1,N)
            REAL EXTRX
            INTEGER A(101)
            DIMENSION X(N),Y1(N)
            DATA IBLK,IEXT,II,I1/' ','-','I','*'/
            IES=108
            YMAX=EXTRX(Y1,N,1)
            YMIN=EXTRX(Y1,N,2)
            IF(YMAX)1,2,2
          2 IF(YMIN)4,3,3
          4 IAXA=ABS((YMIN)/(YMAX-YMIN))*100+1.5
            GO TO 5
          3 YMIN=0.
            IAXA=1
            GO TO 5
          1 YMAX=0.
            IAXA=101
          5 SC=(YMAX-YMIN)/100
            DO 12 I=1,N
            IF(X(I)-0.0001)7,8,7
          7 IF(X(I)-1.6384)31,8,31
         31 DO 6 K=1,101
          6 A(K)=IBLK
            GO TO 10
          8 DO 9 K=1,101
          9 A(K)=IEXT
         10 A(IAXA)=II
            IY1=ABS((Y1(I)-YMIN)/SC)+1
            A(IY1)=I1
         12 WRITE(IES,11)X(I),Y1(I),A
         11 FORMAT(/1X,F7.4,2X,E9.2,2X,101A1)
            RETURN
            END
FORTRAN 00.00                                          CONSTANT    10/08/78  15.19.57
```

Programul 6.8.

```
      SUBROUTINE SENYE2(A,IN,J3,I3,DEXTRX)
      DIMENSION A(6,15)
      DEXTRX=A(6,1)
      DO 1 I=6,6
      DO 1 J=1,15
      GO TO (3,4)IN
    4 IF(A(I,J)-DEXTRX)2,1,1
    3 IF(A(I,J)-DEXTRX)1,1,2
    2 DEXTRX=A(I,J)
      J3=J
      I3=I
    1 CONTINUE
      RETURN
      END
FORTRAN 00.00                                        CONSTANT    10/08/78   15.20.01
```

```
      DIMENSION AK(7),AP(6),FPH(15),ARG(15),AX(15),PPH(6,15)
      PH(X)=-ALOG10(AKDEK)-ALOG10((APDEJ-X)/X)
      P(X)=AP(J)/(X*(AP(J)-X))
      READ(105,1)(AP(J),J=1,6),(AK(K),K=1,7)
    1 FORMAT (6F6.4/7E8.1)
      DO 3 J=6,6
      DO 3 K=1,7
      AKDEK=AK(K)
      APDEJ=AP(J)
      ARG(1)=0.0001
      FPH(1)=PH(0.0001)
      PPH(J,1)=P(0.0001)
      WRITE(108,11)AP(J),AK(K),ARG(1),FPH(1),PPH(J,1)
   11 FORMAT(10X,'A=',F6.4,4X,'KA=',E8.1,4X,'B=',F6.4,10X,'PH=',F9.2,4X,
     *'PANTA=',E9.2)
      DO 4 I=2,15
      ARG(I)=ARG(I-1)*2
      FPH(I)=PH(ARG(I))
      PPH(J,I)=P(ARG(I))
      WRITE(108,11)AP(J),AK(K),ARG(I),FPH(I),PPH(J,I)
    4 CONTINUE
      IF(J-6)3,6,3
    6 IF(K-3)3,7,3
    3 CONTINUE
      GO TO 10
    7 CALL SENYE(ARG,FPH,15)
      IN=2
      CALL SENYE2(PPH,IN,M,N1,PHM)
      WRITE(108,31)AK(K),AP(J),ARG(M),PHM,M
   31 FORMAT(2X,'KA=',E8.1,2X,'A=',F6.4,2X,'B=',F6.4,10X,'PANTA MIN=',E9
     *.2,10X,'I=',I2)
      GO TO 3
   10 STOP
      END
FORTRAN 00.00                                        CONSTANT    10/08/78   15.20.01
```

Programul 6.8. *(continuare)*

A=2.0000	KA= .1E-04	B= .0001	PH= .70E+00	PANTA= .10E+05
A=2.0000	KA= .1E-04	B= .0002	PH= .10E+01	PANTA= .50E+04
A=2.0000	KA= .1E-04	B= .0004	PH= .13E+01	PANTA= .25E+04
A=2.0000	KA= .1E-04	B= .0008	PH= .16E+01	PANTA= .13E+04
A=2.0000	KA= .1E-04	B= .0016	PH= .19E+01	PANTA= .63E+03
A=2.0000	KA= .1E-04	B= .0032	PH= .22E+01	PANTA= .31E+03
A=2.0000	KA= .1E-04	B= .0064	PH= .25E+01	PANTA= .16E+03
A=2.0000	KA= .1E-04	B= .0128	PH= .28E+01	PANTA= .79E+02
A=2.0000	KA= .1E-04	B= .0256	PH= .31E+01	PANTA= .40E+02
A=2.0000	KA= .1E-04	B= .0512	PH= .34E+01	PANTA= .20E+02
A=2.0000	KA= .1E-04	B= .1024	PH= .37E+01	PANTA= .10E+02
A=2.0000	KA= .1E-04	B= .2048	PH= .41E+01	PANTA= .54E+01
A=2.0000	KA= .1E-04	B= .4096	PH= .44E+01	PANTA= .31E+01
A=2.0000	KA= .1E-04	B= .8192	PH= .48E+01	PANTA= .21E+01
A=2.0000	KA= .1E-04	B=1.6384	PH= .57E+01	PANTA= .34E+01
A=2.0000	KA= .1E-05	B= .0001	PH= .17E+01	PANTA= .10E+05
A=2.0000	KA= .1E-05	B= .0002	PH= .20E+01	PANTA= .50E+04
A=2.0000	KA= .1E-05	B= .0004	PH= .23E+01	PANTA= .25E+04
A=2.0000	KA= .1E-05	B= .0008	PH= .26E+01	PANTA= .13E+04
A=2.0000	KA= .1E-05	B= .0016	PH= .29E+01	PANTA= .63E+03
A=2.0000	KA= .1E-05	B= .0032	PH= .32E+01	PANTA= .31E+03
A=2.0000	KA= .1E-05	B= .0064	PH= .35E+01	PANTA= .16E+03
A=2.0000	KA= .1E-05	B= .0128	PH= .38E+01	PANTA= .79E+02
A=2.0000	KA= .1E-05	B= .0256	PH= .41E+01	PANTA= .40E+02
A=2.0000	KA= .1E-05	B= .0512	PH= .44E+01	PANTA= .20E+02
A=2.0000	KA= .1E-05	B= .1024	PH= .47E+01	PANTA= .10E+02
A=2.0000	KA= .1E-05	B= .2048	PH= .51E+01	PANTA= .54E+01
A=2.0000	KA= .1E-05	B= .4096	PH= .54E+01	PANTA= .31E+01
A=2.0000	KA= .1E-05	B= .8192	PH= .58E+01	PANTA= .21E+01
A=2.0000	KA= .1E-05	B=1.6384	PH= .67E+01	PANTA= .34E+01
A=2.0000	KA= .1E-06	B= .0001	PH= .27E+01	PANTA= .10E+05
A=2.0000	KA= .1E-06	B= .0002	PH= .30E+01	PANTA= .50E+04
A=2.0000	KA= .1E-06	B= .0004	PH= .33E+01	PANTA= .25E+04
A=2.0000	KA= .1E-06	B= .0008	PH= .36E+01	PANTA= .13E+04
A=2.0000	KA= .1E-06	B= .0016	PH= .39E+01	PANTA= .63E+03
A=2.0000	KA= .1E-06	B= .0032	PH= .42E+01	PANTA= .31E+03
A=2.0000	KA= .1E-06	B= .0064	PH= .45E+01	PANTA= .16E+03
A=2.0000	KA= .1E-06	B= .0128	PH= .48E+01	PANTA= .79E+02
A=2.0000	KA= .1E-06	B= .0256	PH= .51E+01	PANTA= .40E+02
A=2.0000	KA= .1E-06	B= .0512	PH= .54E+01	PANTA= .20E+02
A=2.0000	KA= .1E-06	B= .1024	PH= .57E+01	PANTA= .10E+02
A=2.0000	KA= .1E-06	B= .2048	PH= .61E+01	PANTA= .54E+01
A=2.0000	KA= .1E-06	B= .4096	PH= .64E+01	PANTA= .31E+01
A=2.0000	KA= .1E-06	B= .8192	PH= .68E+01	PANTA= .21E+01
A=2.0000	KA= .1E-06	B=1.6384	PH= .77E+01	PANTA= .34E+01

Soluţia 6.8.

```
.0001     .27E+01  I-----------------------------------------------------------------------------------
.0002     .30E+01  I
.0004     .33E+01  I
.0008     .36E+01  I
.0016     .39E+01  I
.0032     .42E+01  I
.0064     .45E+01  I
.0128     .48E+01  I
.0256     .51E+01  I
.0512     .54E+01  I
.1024     .57E+01  I
.2048     .61E+01  I
.4096     .64E+01  I
.8192     .68E+01  I
1.6384    .71E+01  I-----------------------------------------------------------------------------------
KA=  .1E-06  A=2.0000  B= .8192          PANTA MIN=  .21E+01        I=14
       A=2.0000    KA=  .1E-07    B= .0001          PH=  .37E+01    PANTA=  .10E+05
       A=2.0000    KA=  .1E-07    B= .0002          PH=  .40E+01    PANTA=  .50E+04
       A=2.0000    KA=  .1E-07    B= .0004          PH=  .43E+01    PANTA=  .25E+04
       A=2.0000    KA=  .1E-07    B= .0008          PH=  .46E+01    PANTA=  .13E+04
       A=2.0000    KA=  .1E-07    B= .0016          PH=  .49E+01    PANTA=  .63E+03
       A=2.0000    KA=  .1E-07    B= .0032          PH=  .52E+01    PANTA=  .31E+03
       A=2.0000    KA=  .1E-07    B= .0064          PH=  .55E+01    PANTA=  .16E+03
       A=2.0000    KA=  .1E-07    B= .0128          PH=  .58E+01    PANTA=  .79E+02
       A=2.0000    KA=  .1E-07    B= .0256          PH=  .61E+01    PANTA=  .40E+02
       A=2.0000    KA=  .1E-07    B= .0512          PH=  .64E+01    PANTA=  .20E+02
       A=2.0000    KA=  .1E-07    B= .1024          PH=  .67E+01    PANTA=  .10E+02
       A=2.0000    KA=  .1E-07    B= .2048          PH=  .71E+01    PANTA=  .54E+01
       A=2.0000    KA=  .1E-07    B= .4096          PH=  .74E+01    PANTA=  .31E+01
       A=2.0000    KA=  .1E-07    B= .8192          PH=  .78E+01    PANTA=  .21E+01
```

Soluția 6.8. *(continuare)*

A=2.0000	KA= .1E-07	B=1.6384	PH= .87E+01	PANTA= .34E+01
A=2.0000	KA= .1E-08	B= .0001	PH= .47E+01	PANTA= .10E+05
A=2.0000	KA= .1E-08	B= .0002	PH= .50E+01	PANTA= .50E+04
A=2.0000	KA= .1E-08	B= .0004	PH= .53E+01	PANTA= .25E+04
A=2.0000	KA= .1E-08	B= .0008	PH= .56E+01	PANTA= .13E+04
A=2.0000	KA= .1E-08	B= .0016	PH= .59E+01	PANTA= .63E+03
A=2.0000	KA= .1E-08	B= .0032	PH= .62E+01	PANTA= .31E+03
A=2.0000	KA= .1E-08	B= .0064	PH= .65E+01	PANTA= .16E+03
A=2.0000	KA= .1E-08	B= .0128	PH= .68E+01	PANTA= .79E+02
A=2.0000	KA= .1E-08	B= .0256	PH= .71E+01	PANTA= .40E+02
A=2.0000	KA= .1E-08	B= .0512	PH= .74E+01	PANTA= .20E+02
A=2.0000	KA= .1E-08	B= .1024	PH= .77E+01	PANTA= .10E+02
A=2.0000	KA= .1E-08	B= .2048	PH= .81E+01	PANTA= .54E+01
A=2.0000	KA= .1E-08	B= .4096	PH= .84E+01	PANTA= .31E+01
A=2.0000	KA= .1E-08	B= .8192	PH= .88E+01	PANTA= .21E+01
A=2.0000	KA= .1E-08	B=1.6384	PH= .97E+01	PANTA= .34E+01
A=2.0000	KA= .1E-09	B= .0001	PH= .57E+01	PANTA= .10E+05
A=2.0000	KA= .1E-09	B= .0002	PH= .60E+01	PANTA= .50E+04
A=2.0000	KA= .1E-09	B= .0004	PH= .63E+01	PANTA= .25E+04
A=2.0000	KA= .1E-09	B= .0008	PH= .66E+01	PANTA= .13E+04
A=2.0000	KA= .1E-09	B= .0016	PH= .69E+01	PANTA= .63E+03
A=2.0000	KA= .1E-09	B= .0032	PH= .72E+01	PANTA= .31E+03
A=2.0000	KA= .1E-09	B= .0064	PH= .75E+01	PANTA= .16E+03
A=2.0000	KA= .1E-09	B= .0128	PH= .78E+01	PANTA= .79E+02
A=2.0000	KA= .1E-09	B= .0256	PH= .81E+01	PANTA= .40E+02
A=2.0000	KA= .1E-09	B= .0512	PH= .84E+01	PANTA= .20E+02
A=2.0000	KA= .1E-09	B= .1024	PH= .87E+01	PANTA= .10E+02
A=2.0000	KA= .1E-09	B= .2048	PH= .91E+01	PANTA= .54E+01
A=2.0000	KA= .1E-09	B= .4096	PH= .94E+01	PANTA= .31E+01
A=2.0000	KA= .1E-09	B= .8192	PH= .98E+01	PANTA= .21E+01
A=2.0000	KA= .1E-09	B=1.6384	PH= .11E+02	PANTA= .34E+01
A=2.0000	KA= .1E-10	B= .0001	PH= .67E+01	PANTA= .10E+05
A=2.0000	KA= .1E-10	B= .0002	PH= .70E+01	PANTA= .50E+04
A=2.0000	KA= .1E-10	B= .0004	PH= .73E+01	PANTA= .25E+04
A=2.0000	KA= .1E-10	B= .0008	PH= .76E+01	PANTA= .13E+04
A=2.0000	KA= .1E-10	B= .0016	PH= .79E+01	PANTA= .63E+03
A=2.0000	KA= .1E-10	B= .0032	PH= .82E+01	PANTA= .31E+03
A=2.0000	KA= .1E-10	B= .0064	PH= .85E+01	PANTA= .16E+03
A=2.0000	KA= .1E-10	B= .0128	PH= .88E+01	PANTA= .79E+02
A=2.0000	KA= .1E-10	B= .0256	PH= .91E+01	PANTA= .40E+02
A=2.0000	KA= .1E-10	B= .0512	PH= .94E+01	PANTA= .20E+02
A=2.0000	KA= .1E-10	B= .1024	PH= .97E+01	PANTA= .10E+02
A=2.0000	KA= .1E-10	B= .2048	PH= .10E+02	PANTA= .54E+01
A=2.0000	KA= .1E-10	B= .4096	PH= .10E+02	PANTA= .31E+01
A=2.0000	KA= .1E-10	B= .8192	PH= .11E+02	PANTA= .21E+01
A=2.0000	KA= .1E-10	B=1.6384	PH= .12E+02	PANTA= .34E+01

STOP

Soluția 6.8. *(continuare)*

Algoritmul

$$i = \frac{i_d}{10^{\frac{(E - E^0)z}{0,059}} + 1}$$

$$\log \frac{i}{i_d -} = \frac{z}{0,059}(E^\circ - E) = F(E)$$

$$\frac{dF}{dE} = -\frac{z}{0,059}.$$

S-au obţinut direct relaţiile cu care se vor calcula valorile funcţiilor cerute, precum şi panta celei de a doua (care se va lua în valoare absolută)

Organigrama — Codificarea

Structura acestui program reproduce, în linii generale, pe cea a programului 6.8. cu specificaţia că în acest caz se încearcă rezolvarea a două funcţii simultan (listare şi grafic). Panta se calculează după cum s-a cerut (fără să se mai specifice în program) numai pentru cea de a doua funcţie.

Prin folosirea funcţiilor formulă şi în acest caz, variabilele sînt uşor detectabile.

Pentru exemplificare s-au ales în mod arbitrar anumite valori pentru E°, i_d, z, din domeniile de definiţie, pentru variaţia lui E pe întregul său interval, în care este definit.

Pentru aceste valori s-au calculat graficele şi s-a determinat panta celei de a doua funcţii.

Forma graficelor poate fi modificată, prin varierea valorii paşilor de trasare a punctelor, astfel încît să reprezinte fidel, la o scară convenabilă, graficele curente cu care se lucrează în domeniul chimiei analitice.

```
JOB CONSTANT,AN:1978,PN:SENYE
COMPILE FORTRAN
FORTRAN STARTED
FORTRAN 00.00                                          CONSTANT   10/08/78  15.21.14

        REAL FUNCTION EXTRX(A,N,IN)
        DIMENSION A(N)
        EXTRX=A(1)
        DO 1 I=2,N
        GO TO (3,4)IN
      4 IF(A(I)-EXTRX)2,1,1
      3 IF(A(I)-EXTRX)1,1,2
      2 EXTRX=A(I)
      1 CONTINUE
        RETURN
        END
FORTRAN 00.00                                          CONSTANT   10/08/78  15.21.18

        SUBROUTINE SENYE(X,Y1,Y2,N)
        REAL EXTRX
        INTEGER A(101)
        DIMENSION X(N),Y1(N),Y2(N)
        DATA IBLK,IEXT,II,I1,I2/' ','-','I','0','*'/
        IES=108
        YMAX=EXTRX(Y1,N,1)
        YMIN=EXTRX(Y2,N,2)
        IF(YMAX)1,2,2
      2 IF(YMIN)4,3,3
      4 IAXA=ABS((YMIN)/(YMAX-YMIN))*100+1
        GO TO 5
      3 YMIN=0.
        IAXA=1
        GO TO 5
      1 YMAX=0.
        IAXA=101
      5 SC=(YMAX-YMIN)/100
        DO 12 I=1,N
        IF(X(I)+1.)7,8,7
      7 IF(I-33)31,8,31
     31 DO 6 K=1,101
      6 A(K)=IBLK
        GO TO 10
      8 DO 9 K=1,101
      9 A(K)=IEXT
     10 A(IAXA)=II
        IY1=ABS((Y1(I)-YMIN)/SC)+1
        IY2=ABS((Y2(I)-YMIN)/SC)+1
        A(IY1)=I1
        A(IY2)=I2
     12 WRITE(IES,11)X(I),Y1(I),Y2(I),A
     11 FORMAT(1X,F5.2,1X,E9.2,1X,E9.2,2X,101A1)
        RETURN
        END
FORTRAN 00.00                                          CONSTANT   10/08/78  15.21.26
```

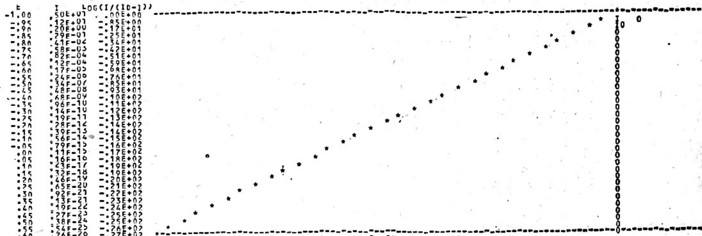
Programul 6.9.

```
      DIMENSION EO(4),FID(4),Z(3),ARG(33),FFI(33),FFLOG(33),P(3)
      FI(X)=FIDDEK/(10**((X-EODEJ)*ZDEL/0,059)+1)
      FLOG(X)=ZDEL/0,059*(EODEJ-X)
      READ(105,1)(EO(J),J=1,4),(FID(K),K=1,4),(Z(L),L=1,3)
    1 FORMAT(4F5.1,4F5.1,3F5.1)
      WRITE(108,101)(EO(J),J=1,4),(FID(K),K=1,4),(Z(L),L=1,3)
  101 FORMAT(2X,4F5.1,2X,4F5.1,2X,3F5.1)
      DO 3 J=1,4
      DO 3 K=1,4
      DO 3 L=1,3
      DELTX=0.05
      P(L)=Z(L)/0,059
      FIDDEK=FID(K)
      EODEJ=EO(J)
      ZDEL=Z(L)
      ARG(1)=-1.
      FFI(1)=FI(-1.)
      FFLOG(1)=FLOG(-1.)
      WRITE(108,11)EO(J),FID(K),Z(L),ARG(1),FFI(1),FFLOG(1),P(L)
   11 FORMAT(2X,'EO=',F5.1,2X,'ID=',F6.1,2X,'Z=',F4.1,2X,'E=',F6.2,4X,'I
     *=FC(E)',E9.2,4X,'LOG(I/(ID-I))',E9.2/20X,'PANTA ESTE EGALA CU',2X,
     *F6.1)
      DO 4 I=2,33
      ARG(I)=ARG(I-1)+DELTX
      FFI(I)=FI(ARG(I))
      FFLOG(I)=FLOG(ARG(I))
      WRITE(108,11)EO(J),FID(K),Z(L),ARG(I),FFI(I),FFLOG(I),P(L)
    4 CONTINUE
      IF(J-1)3,6,3
    6 IF(K-1)3,7,3
    7 IF(L-1)3,9,3
    3 CONTINUE
      GO TO 10
    9 WRITE(108,20)
   20 FORMAT(/3X,'E',6X,'I',4X,'LOG(I/(ID-I))')
      CALL SENYE(ARG,FFI,FFLOG,33)
      GO TO 3
   10 STOP
      END
FORTRAN 00,00                                    CONSTANT    10/08/78  15.21.26
```

Programul 6.9. *(continuare)*

```
 -1.0    .0    .5   1.5    10.0 60.0120.0150.0     1.0   3.0   5.0
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E= -1.00    I=FC(E)   .50E+01    LOG(I/(ID-I))   .00E+00
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.95    I=FC(E)   .12E+01    LOG(I/(ID-I))  -.85E+00
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.90    I=FC(E)   .20E+00    LOG(I/(ID-I))  -.17E+01
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.85    I=FC(E)   .29E-01    LOG(I/(ID-I))  -.25E+01
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.80    I=FC(E)   .41E-02    LOG(I/(ID-I))  -.34E+01
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.75    I=FC(E)   .58E-03    LOG(I/(ID-I))  -.42E+01
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.70    I=FC(E)   .82E-04    LOG(I/(ID-I))  -.51E+01
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.65    I=FC(E)   .12E-04    LOG(I/(ID-I))  -.59E+01
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.60    I=FC(E)   .17E-05    LOG(I/(ID-I))  -.68E+01
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.55    I=FC(E)   .24E-06    LOG(I/(ID-I))  -.76E+01
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.50    I=FC(E)   .34E-07    LOG(I/(ID-I))  -.85E+01
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.45    I=FC(E)   .48E-08    LOG(I/(ID-I))  -.93E+01
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.40    I=FC(E)   .68E-09    LOG(I/(ID-I))  -.10E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.35    I=FC(E)   .96E-10    LOG(I/(ID-I))  -.11E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.30    I=FC(E)   .14E-10    LOG(I/(ID-I))  -.12E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.25    I=FC(E)   .19E-11    LOG(I/(ID-I))  -.13E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.20    I=FC(E)   .28E-12    LOG(I/(ID-I))  -.14E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.15    I=FC(E)   .39E-13    LOG(I/(ID-I))  -.14E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.10    I=FC(E)   .56E-14    LOG(I/(ID-I))  -.15E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=  -.05    I=FC(E)   .79E-15    LOG(I/(ID-I))  -.16E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=   .00    I=FC(E)   .11E-15    LOG(I/(ID-I))  -.17E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=   .05    I=FC(E)   .16E-16    LOG(I/(ID-I))  -.18E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=   .10    I=FC(E)   .23E-17    LOG(I/(ID-I))  -.19E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=   .15    I=FC(E)   .32E-18    LOG(I/(ID-I))  -.19E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=   .20    I=FC(E)   .46E-19    LOG(I/(ID-I))  -.20E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=   .25    I=FC(E)   .65E-20    LOG(I/(ID-I))  -.21E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=   .30    I=FC(E)   .92E-21    LOG(I/(ID-I))  -.22E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=   .35    I=FC(E)   .13E-21    LOG(I/(ID-I))  -.23E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=   .40    I=FC(E)   .19E-22    LOG(I/(ID-I))  -.24E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=   .45    I=FC(E)   .27E-23    LOG(I/(ID-I))  -.25E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=   .50    I=FC(E)   .38E-24    LOG(I/(ID-I))  -.25E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=   .55    I=FC(E)   .54E-25    LOG(I/(ID-I))  -.26E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
EU= -1.0  ID=   10.0   Z= 1.0   E=   .60    I=FC(E)   .76E-26    LOG(I/(ID-I))  -.27E+02
                PANTA ESTE EGALA CU         16.9
```

Soluția 6.9.



E	I	LOG(I/(ID-I))
-1.00	.50E+01	.00E+00
-.95	.12E+01	-.85E+00
-.90	.20E+00	-.17E+01
-.85	.29E-01	-.25E+01
-.80	.41E-02	-.34E+01
-.75	.58E-03	-.42E+01
-.70	.82E-04	-.51E+01
-.65	.12E-04	-.59E+01
-.60	.17E-05	-.68E+01
-.55	.24E-06	-.76E+01
-.50	.34E-07	-.85E+01
-.45	.48E-08	-.93E+01
-.40	.68E-09	-.10E+02
-.35	.96E-10	-.11E+02
-.30	.14E-10	-.12E+02
-.25	.19E-11	-.13E+02
-.20	.28E-12	-.14E+02
-.15	.39E-13	-.14E+02
-.10	.56E-14	-.15E+02
-.05	.79E-15	-.16E+02
.00	.11E-15	-.17E+02
.05	.16E-16	-.18E+02
.10	.23E-17	-.19E+02
.15	.32E-18	-.19E+02
.20	.46E-19	-.20E+02
.25	.65E-20	-.21E+02
.30	.92E-21	-.22E+02
.35	.13E-21	-.23E+02
.40	.19E-22	-.24E+02
.45	.27E-23	-.25E+02
.50	.38E-24	-.25E+02
.55	.54E-25	-.26E+02
.60	.76E-26	-.27E+02

```
E0= -1.0   ID=  10.0  Z= 3.0  E= -1.00   I=FC(E)  .50E+01   LOG(I/(ID-I))  .00E+00
                  PANTA ESTE EGALA CU    50.8
E0= -1.0   ID=  10.0  Z= 3.0  E=  -.95   I=FC(E)  .29E-01   LOG(I/(ID-I)) -.25E+01
                  PANTA ESTE EGALA CU    50.8
E0= -1.0   ID=  10.0  Z= 3.0  E=  -.90   I=FC(E)  .82E-04   LOG(I/(ID-I)) -.51E+01
                  PANTA ESTE EGALA CU    50.8
E0= -1.0   ID=  10.0  Z= 3.0  E=  -.85   I=FC(E)  .24E-06   LOG(I/(ID-I)) -.76E+01
                  PANTA ESTE EGALA CU    50.8
E0= -1.0   ID=  10.0  Z= 3.0  E=  -.80   I=FC(E)  .68E-09   LOG(I/(ID-I)) -.10E+02
                  PANTA ESTE EGALA CU    50.8
E0= -1.0   ID=  10.0  Z= 3.0  E=  -.75   I=FC(E)  .19E-11   LOG(I/(ID-I)) -.13E+02
                  PANTA ESTE EGALA CU    50.8
E0= -1.0   ID=  10.0  Z= 3.0  E=  -.70   I=FC(E)  .56E-14   LOG(I/(ID-I)) -.15E+02
                  PANTA ESTE EGALA CU    50.8
E0= -1.0   ID=  10.0  Z= 3.0  E=  -.65   I=FC(E)  .16E-16   LOG(I/(ID-I)) -.18E+02
                  PANTA ESTE EGALA CU    50.8
E0= -1.0   ID=  10.0  Z= 3.0  E=  -.60   I=FC(E)  .46E-19   LOG(I/(ID-I)) -.20E+02
                  PANTA ESTE EGALA CU    50.8
E0= -1.0   ID=  10.0  Z= 3.0  E=  -.55   I=FC(E)  .13E-21   LOG(I/(ID-I)) -.23E+02
                  PANTA ESTE EGALA CU    50.8
E0= -1.0   ID=  10.0  Z= 3.0  E=  -.50   I=FC(E)  .38E-24   LOG(I/(ID-I)) -.25E+02
                  PANTA ESTE EGALA CU    50.8
E0= -1.0   ID=  10.0  Z= 3.0  E=  -.45   I=FC(E)  .11E-26   LOG(I/(ID-I)) -.28E+02
                  PANTA ESTE EGALA CU    50.8
E0= -1.0   ID=  10.0  Z= 3.0  E=  -.40   I=FC(E)  .31E-29   LOG(I/(ID-I)) -.31E+02
                  PANTA ESTE EGALA CU    50.8
E0= -1.0   ID=  10.0  Z= 3.0  E=  -.35   I=FC(E)  .89E-32   LOG(I/(ID-I)) -.33E+02
                  PANTA ESTE EGALA CU    50.8
E0= -1.0   ID=  10.0  Z= 3.0  E=  -.30   I=FC(E)  .26E-34   LOG(I/(ID-I)) -.36E+02
                  PANTA ESTE EGALA CU    50.8
E0= -1.0   ID=  10.0  Z= 3.0  E=  -.25   I=FC(E)  .73E-37   LOG(I/(ID-I)) -.38E+02
                  PANTA ESTE EGALA CU    50.8
E0= -1.0   ID=  10.0  Z= 3.0  E=  -.20   I=FC(E)  .21E-39   LOG(I/(ID-I)) -.41E+02
                  PANTA ESTE EGALA CU    50.8
```

Soluția 6.9. *(continuare)*

BIBLIOGRAFIE

Alexeevski, E., Golţ, R., Musakin, A. *Analiza cantitativă.* (traducere din limba rusă) Bucureşti, Editura tehnică, 1955.

Armeanu, V., Bucurenciu, E., Vlănţoiu, Gh. *Chimie analitică.* Bucureşti, Editura Didactică şi Pedagogică, 1962.

Charlot, G. *Les Méthodes de la Chimie Analytique, Analyse quantitative minerale.* Paris, Masson et C-ie, 1961.

Charlot, G. *Chimie Analytique générale.* Paris, Masson et C-ie, 1972.

Croitoru, V., Lazăr, C. *Lucrări practice de analiză cantitativă.* Bucureşti, Centrul de multiplicare al Universităţii, 1969.

Croitoru, V., Pătroescu, C., Fetrea, D., Cruceru, D. *Note de curs şi lucrări practice de chimie analitică.* Bucureşti, Centrul de multiplicare al Universităţii, 1970.

Day and Underwood. *Quantitative Analysis.* New Jersey, Prentice-Hall, Inc., 1967.

Dimo, P. *Programarea în FORTRAN.* Bucureştui Editura Didactică şi Pedagogică, 1971

Duval, Cl. *Inorganic thermogravimetric Analysis.* Amsterdam-London, Elsevier Publ. Comp., 1953.

Erdey, L. *Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse,* Budapest, Akademiai kiadó. 1964.

Fişel, S., Bold, A., Moeanu, R., Sârghie I. *Chimie analitică cantitativă-gravimetrie.* Bucureşti, Editura Didactică şi Pedagogică, 1973.

Georgescu, H., Bâscă, O. *Programe în limbajul FORTRAN,* Bucureşti, Editura Albatros, 1975.

Kekedy, L. *Analiza fizico-chimică.* Bucureşti, Editura Didactică şi Pedagogică, 1969.

Kolthoff, I., Elving, P. *Treatise on Analytical Chemistry.* New York The Interscience Encyclopedia, Inc., 1965.

Liteanu, C. *Chimie analitică cantitativă — volumetria.* Bucureşti, Editura Didactică şi Pedagogică, 1975.

Lyalikov, Yu., Bulatov, M., Bodyu, V., Krachun, S. *Problems in physichechemical Methods of Analysis.* Englishtranslation from the russian, Mir Publishers, 1974.

Mărculeţiu, V., Stoica, L., Constantinescu, I. *Aplicaţii de calcul în chimia generală şi anorganică.* Bucureşti Editura tehnică, 1976.

Negoiu, D. *Tratat de chimie anorganică.* Bucureşti, Editura tehnică, 1972.

Popa, Gr., Croitoru, V. *Chimie analitică cantitativă — gravimetrie.* Bucureşti, Editura Didactică şi Pedagogică, 1971.

Teodorescu, Gr. *Manual de chimie analitică cantitativă.* Bucureşti, Litografia şi tipografia învăţămîntului, 1957.

Willard, H., Merritt, L., Dean, J. *Méthodes physiques de l'analyse chimique.* Paris, Dunod, 1965.

Wilson, C., Wilson, D. *Comprehensive analytical chemistry.* Amsterdam-London, New York, Elsevier, Publishing Company, 1959.

Control științific: Prof. dr. doc. ing. VIRGIL ARMEANU
Redactor: ing. FINETA SLĂNICEANU
Tehnoredactor: MARIA TRĂSNEA
Coperta: SIMONA NICULESCU

Bun de tipar: 19.10. 1979 Coli de tipar 25,5 Tiraj: 30 000 ex. broșate + 2 000 + 80 ex, legate C. Z. 543/545



Tiparul executat sub comanda
nr. 227 la
Întreprinderea poligrafică
„13 Decembrie 1918",
str. Grigore Alexandrescu nr. 89—97
București,
Republica Socialistă România

Lei 10,50

EDITURA TEHNICĂ